

Untersuchungen über die transpassive
Auflösung des Chroms als Chromat

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Waldfried Plieth

aus Cottbus

1964

Druck:

ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e.V.
DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE

1 Berlin 33, Garystr. 45

Untersuchungen über die transpassive
Auflösung des Chroms als Chromat

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Waldfried Plieth

aus Cottbus



Eingereicht im November 1963

mündliche Prüfung vom 12. bis 17. Dez. 1963

1. Gutachter: Prof. Dr. K.J.Vetter

2. Gutachter: Prof. Dr. I.N.Stranski

Tag der Promotion: 29. FEB. 1964

Diese Arbeit wurde im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft unter der wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Professor Dr. K. Vetter angefertigt. Er stellte mir einen Arbeitsplatz zur Verfügung und von ihm stammt der Themenvorschlag. Für das ständige Interesse und für die Förderung dieser Arbeit durch zahlreiche Diskussionen und Ratschläge möchte ich Herrn Professor Vetter herzlich danken.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsübersicht

1.	Einleitung.....	1
2.	Über die Passivität der Metalle	
2.1	Allgemeine Theorie der Passivität.....	3
2.2	Die Möglichkeiten der Potentialein- stellung an Oxydelektroden.....	7
2.3	Veränderungen in der Passivschicht bei höheren Potentialen.....	10
3.	Das anodische Verhalten des Chroms	
3.1	Die Auflösung des Chroms im aktiven Zustand.....	12
3.2	Fladepotential und passives Verhalten des Chroms.....	13
3.3	Die Auflösung des Chroms im trans- passiven Zustand.....	16
4.	Die Durchführung der Messungen	
4.1	Die Meßzelle.....	19
4.2	Die Herstellung der Chromelektroden.....	23
4.3	Die elektrische Meßanordnung.....	24
4.4	Analytische Bestimmung der Stromausbeute.....	26
4.5	Die Bestimmung der Diffusions- überspannung.....	27
4.6	Die experimentellen Bedingungen bei der Untersuchung der pH-Ab- hängigkeit der transpassiven Chrom- auflösung.....	29
4.7	Untersuchung des Einflusses der Phosphationen auf die Chromatbildung.....	32
4.8	Experimentelle Untersuchung eines möglichen Einflusses der Chromat- und Chrom-(3)-Ionen.....	33
4.9	Die Registrierung des Potential- Zeit-Verlaufs.....	35

5.	Die Ergebnisse der Messungen	
5.1	Die Ergebnisse der Bestimmung der Stromausbeute.....	37
5.2	Die Ergebnisse der Bestimmung der Diffusionsüberspannung.....	40
5.3	Die Ergebnisse der Bestimmung der pH-Abhängigkeit der Tafelgeraden.....	43
5.4	Der Einfluß der Phosphationen auf die Chromatbildung.....	47
5.5	Die Unabhängigkeit des transpassiven Verhaltens des Chroms von den übr- igen untersuchten Ionen.....	50
5.6	Die Bestimmung der Doppelschicht- kapazität der Elektrode.....	51
5.7	Das Ergebnis der Auswertung der Potential-Zeit-Kurven beim Ein- schalten eines kathodischen Stromes.....	53
6.	Zusammenfassung und Diskussion der Ergeb- nisse.....	57
7.	Literaturverzeichnis.....	64

1. Einleitung

Während das elektrochemische Verhalten des passiven Eisens durch zahlreiche Untersuchungen in den letzten Jahren weitgehend aufgeklärt werden konnte, ist über die Vorgänge an Chromelektroden vergleichsweise wenig bekannt geworden. Obwohl auch das Chrom ein ausgeprägtes passives Verhalten zeigt, wurden die grundlegenden Erkenntnisse über die Passivität der Metalle am Eisen gewonnen. Erst die Arbeiten von Heumann und Mitarbeitern (1) zeigten, daß diese Erkenntnisse im wesentlichen auch auf das Chrom übertragbar waren. Daß zwischen beiden Metallen zahlreiche Parallelen bestehen, war schon in den Jahren 1920 bis 1930 aus Untersuchungen von Liebreich und Wiederholt (2), G.Grubbe (3) und E.Müller und Mitarbeitern (4) bekannt geworden.

In einigen Punkten unterscheidet sich jedoch das Verhalten beider Metalle wesentlich. Während sich auf Eisen Passivschichten von einigen 10 AE Dicke ausbilden, besteht die Deckschicht des Chroms nur aus wenigen Atomlagen. Die Auflösungsgeschwindigkeit im passiven Zustand ist um 2 Zehnerpotenzen kleiner als beim Eisen. Die am Eisen bei entsprechend positiven Potentialen im passiven Bereich einsetzende Sauerstoffbildung konnte am Chrom bisher nicht beobachtet werden. Es kommt schon vorher zu einem Ansteigen der Strom-Spannungs-Kurve, verursacht durch die beginnende Auflösung des Metalls als Chromat. Dieses Verhalten des Chroms wird als Transpassivität bezeichnet.

Durch das Studium der Vorgänge, die beim Übergang

vom passiven in den transpassiven Zustand und umgekehrt ablaufen, bietet sich nun die Möglichkeit an, Aufschlüsse über die Eigenschaften der Passivschicht zu gewinnen, die man durch die geringe Dicke der Schicht und den kleinen Korrosionsstrom in anderer Weise nur schwierig bekommen kann. Dazu sind jedoch genaue Kenntnisse über das Verhalten des Chroms im transpassiven Zustand und über den Mechanismus der Chromatbildung notwendig. Das Ziel dieser Arbeit war, das bisher hierüber Bekannte zu erweitern und zu vertiefen und nach Möglichkeit den Mechanismus aufzuklären.

2. Über die Passivität der Metalle.

2.1 Allgemeine Theorie der Passivität.

Man bezeichnet ein Metall als passiv, wenn seine Auflösung in einem angrenzenden Elektrolyten so gehemmt ist, daß sie praktisch nicht mehr stattfindet. Am eingehendsten ist diese Erscheinung bisher am Eisen untersucht worden. Die Untersuchungen ergaben, daß die Ursache der Auflösungshemmung eine porenfreie Deckschicht ist.

Abb. 1 zeigt schematisch die charakteristische Strom-Spannungs-Kurve eines passivierbaren Metalls.

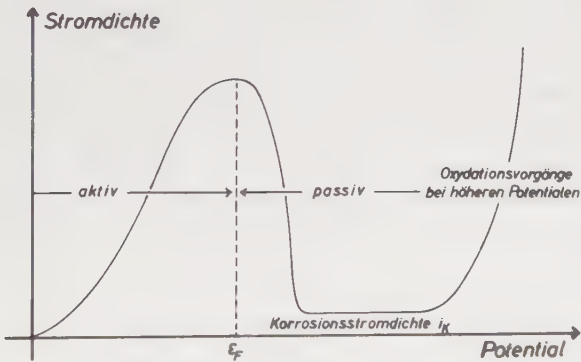


Abb. 1 Schematische potentiostatisch gemessene Strom-Spannungs-Kurve eines passivierbaren Metalls.

Im aktiven Zustand gehen die Metallionen ungehindert

aus dem Metall in den Elektrolyten über. Der Strom steigt mit Erhöhung des Potentials. Bei einem für ein passivierbares Metall charakteristischen Potential ϵ_F , dem Fladepotential, beginnt die Bildung der Deckschicht. Der Strom sinkt auf einen kleinen Restbetrag. Dieser Restbetrag entspricht einer Auflösungsgeschwindigkeit der Passivschicht im Elektrolyten und wird als Korrosionsstromdichte i_K bezeichnet. Bei weiterer Steigerung des Potentials kann es, wenn der Elektronendurchtritt durch die Deckschicht nicht gehemmt ist, zu einem erneuten Ansteigen des Stromes kommen, verursacht durch Oxydationsprozesse in der Passivschicht oder im Elektrolyten. Solche Oxydationsprozesse sind die Auflösung des passiven Chroms als Chromat und die Bildung von Sauerstoff aus dem Wasser des Elektrolyten an der passiven Eisenelektrode.

Eine der wichtigsten Aufgaben bei der Untersuchung der Passivität eines Metalls ist die Bestimmung des Fladepotentials und seiner pH-Abhängigkeit. Dieses Potential wurde zuerst von Flade (5) am Eisen beobachtet. Die wichtigsten Bestimmungsmethoden sind die Aufnahme stationärer potentiostatischer Strom-Spannungs-Kurven und die Registrierung des Potential-Zeit-Verlaufs bei der Ausschaltaktivierung. Zwischen dem Fladepotential ϵ_F und dem pH-Wert des Elektrolyten besteht die Beziehung:

$$\epsilon_F = E_0 - 0,058 \text{ pH} \quad 1$$

Diese Gleichung wurde von U.F.Franck (6) am Eisen gefunden und so gedeutet, daß es sich beim Fladepotential um das Potential einer Oxydelektrode mit der Elektrodenbruttoreaktion



handelt. Von großer Bedeutung für diese Deutung des Fladepotentials ist die Potentialeinstellung an der Phasengrenze Oxyd/Elektrolyt. Wenn ein Passivoxyd mit einem an diesem Oxyd ungesättigten Elektrolyten in Berührung steht, besteht thermodynamisch die Tendenz zur Auflösung des Oxyds im Elektrolyten. Im stationären Fall muß die in Lösung gehende Menge durch einen anodischen Strom nachgebildet werden. Dieser Strom ist ein Maß für die Korrosion des Oxyds und wird als Korrosionsstromdichte i_K bezeichnet. Vetter (7) konnte zeigen, daß sich auch in einem solchen Fall das reversible Potential ϵ_F an der Elektrode einstellen kann. Zur Erklärung dient Abb. 2. An der Phasengrenze Oxyd/Elek-

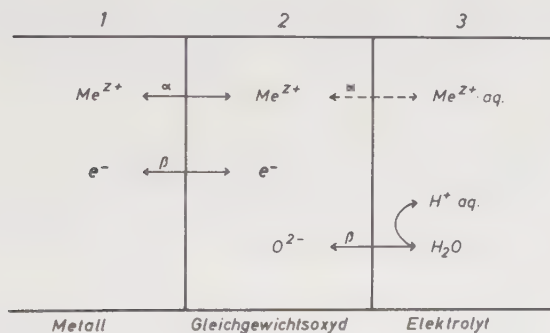
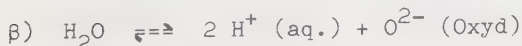


Abb. 2 Phasenschema und Reaktionswege einer Gleichgewichtsoxydelektrode mit gehemmter Korrosionsreaktion α (2,3).

trolyt liegen 2 Reaktionsmöglichkeiten vor:



Liegt die Metallionenkonzentration im Elektrolyten unter dem Wert, der einem gesättigten Oxyd oder Hydroxyd entspricht, so ist die 1. Reaktion nicht im Gleichgewicht, sondern läuft mit der Geschwindigkeit i_K in der Richtung Oxyd $\rightarrow$ Elektrolyt ab. Die in Lösung gehende Metallmenge wird von dem Korrosionsstrom i_K durch Wanderung von Metallionen oder Sauerstoffionen durch das Oxyd nachgeliefert. Insgesamt entspricht dies einer Auflösung des Oxyds im Elektrolyten. Die 2. Reaktion bleibt jedoch im Gleichgewicht, solange der Korrosionsstrom klein ist gegenüber der Austauschstromdichte der Reaktion $\beta i_o(\beta)$. Aus den an den Phasengrenzen eingestellten Gleichgewichten entsprechend Abb. 2 ergibt sich mit Berücksichtigung des Phasenschemas der Wasserstoffelektrode aber die Elektrodenbruttoreaktion der Oxydelektrode. Trotz des Korrosionsstromes kann sich das reversible Gleichgewichtspotential ϵ_F nach Gleichung 2 einstellen.

Die Dicke der Oxydschicht bei den einzelnen Metallen ist sehr unterschiedlich. Sie ist gegeben durch das Gleichgewicht, das sich im stationären Zustand zwischen dem Ionenstrom durch das Oxyd und der Korrosionsstromdichte einstellt.

Die Größe des Ionenstromes wird bei Zimmertemperatur bestimmt durch den in der Passivschicht auftretenden Gradienten des Potentials, der vom Elektrodenpotential und von der Schichtdicke abhängt. Eine Erhöhung des Elektrodenpotentials ϵ_H über das Fladepotential hinaus führt, solange der Oxydationsgrad der Passivschicht unverändert bleibt, nicht zu einer Änderung des Potentials an der Phasengrenze Oxyd/Elektrolyt. Das Potential an dieser Phasengrenze ist nach den vorangegangenen Ausführungen das eingestellte Gleichgewichtspotential der Oxydelektrode mit der Elektrodenbruttogleichung 2. Die Potentialerhöhung $\epsilon_H - \epsilon_F$

bewirkt nur eine Erhöhung der Potentialdifferenz $\Delta\varphi$ innerhalb der Passivschicht

$$\Delta\varphi = \epsilon_H - \epsilon_F \quad 3$$

und damit bei konstanter Schichtdicke δ eine Vergrößerung der Feldstärke $\Delta\varphi/\delta$ und des von ihr abhängigen Ionenstromes.

Der Korrosionsstrom i_K ist dagegen nur vom Potential an der Phasengrenze Oxyd/Elektrolyt abhängig. Solange diese Potentialdifferenz konstant bleibt, das Passivoxyd sich also nicht verändert, muß i_K vom Elektrodenpotential unabhängig sein.

2.2 Die Möglichkeiten der Potentialeinstellung an Oxydelektroden.

Im Phasenschema der Abb. 2 sind an der Phasengrenze Metall/Oxyd die Metallionen im Gleichgewicht. Dies ist eine Voraussetzung, daß sich das Potential der Elektrode nach Gleichung 2 einstellen kann. Die Zusammensetzung des Oxyds auf der Elektrode ist dadurch jedoch eingeschränkt, denn jedes Metall kann nur mit einem bestimmten Oxyd im Gleichgewicht stehen. Dieses Oxyd wird als Gleichgewichtsoxyd $Me_{n(o)}$ bezeichnet. Erfolgt die Potentialeinstellung an einer passiven Elektrode nach Gleichung 2, so ist das Passivoxyd das Gleichgewichtsoxyd des betreffenden Metalls. Dies wird jedoch nur bei wenigen Metallen der Fall sein.

vetter (7) hat gezeigt, daß auch dann eine reversible Potentialeinstellung möglich ist, wenn der Oxydationsgrad eines Oxyds von $n(o)$ abweicht. Da das Metall jedoch nur mit dem Gleichgewichtsoxyd Kontakt haben kann, muß sich in solchen Fällen zwischen Metall

und Oxyd MeO_n noch eine Gleichgewichtsoxydschicht be-
finden. Es ist nicht erforderlich, daß zwischen $\text{MeO}_{n(o)}$
und MeO_n eine feste Phasengrenze existiert. Durch
Mischkristallbildung ist ein stufenloser Übergang von
 $n(o)$ nach n möglich. Abb. 3 zeigt das Phasenschema ei-
ner solchen Elektrode. Potentialbestimmend ist die rever-

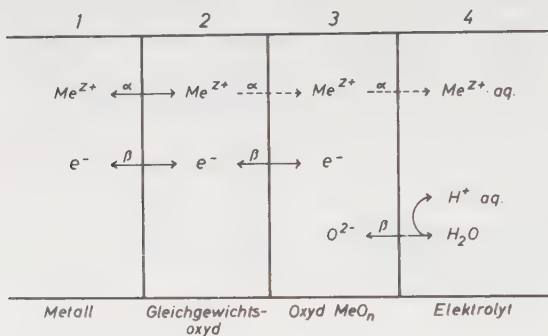
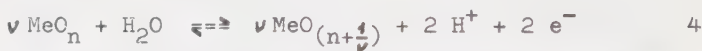


Abb. 3 Phasenschema einer Oxydelektrode mit be-
liebigem Oxydationsgrad n .

sible Elektrodenreaktion



die für große ν eine infinitesimale Änderung des Oxy-
dationsgrades n ergibt. Die freie Reaktionsenthalpie
 ΔG dieser Reaktion kann aus den Bildungsenthalpien für
 MeO_n und $\text{MeO}_{(n+\frac{4}{\nu})}$ berechnet werden:



Multipliziert man die Gleichung mit ν und subtra-

hiert, so folgt für ΔG :

$$\Delta G = \nu \left[\Delta G(n + \frac{4}{\nu}) - \Delta G(n) \right] \quad 7$$

Als Grenzwert für sehr große Oxydmengen ($\nu \rightarrow \infty$, $\frac{4}{\nu} = \Delta n \rightarrow 0$) ergibt sich:

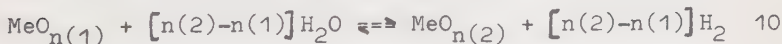
$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} \Delta G = \frac{d \Delta G(n)}{dn} \quad 8$$

Das Potential der Elektrode gegen die Normalwasserstoffelektrode ist dann:

$$\epsilon_H = \frac{1}{2 \cdot F} \frac{d \Delta G(n)}{dn} - 0,059 \text{ pH} \quad 9$$

An der Phasengrenze Oxyd/Elektrolyt eines beliebigen Oxyds MeO_n stellt sich durch infinitesimale Änderungen des Oxydationsgrades ein reversibles Potential ein. Die Abhängigkeit vom Oxydationsgrad n ist gegeben durch die Änderung des 1. Differentialquotienten der freien Reaktionsenthalpie $d \Delta G(n)/dn$ mit n .

Eine weitere Möglichkeit der Potentialeinstellung ergibt sich an einer Oxydelektrode, an der elektrolytseitig zwei Oxydphasen $\text{MeO}_{n(1)}$ und $\text{MeO}_{n(2)}$ im Gleichgewicht stehen. Die Potentialeinstellung erfolgt an dieser Elektrode über die Reaktion



und für das reversible Potential ergibt sich nach Vetter (7):

$$\epsilon_{o,h} = \frac{1}{2 \cdot F} \frac{\Delta G[n(2)] - \Delta G[n(1)]}{n(2) - n(1)} - 0,059 \text{ pH} \quad 11$$

Aus dieser Gleichung folgt, daß sich die beiden Phasen nur bei einem bestimmten Potentialwert $\epsilon_{o,h}$ im Gleichgewicht befinden können, der dem Umwandlungspunkt der beiden Oxyde entspricht. Wenn die Löslichkeit der beiden Oxydphasen im Elektrolyten verschieden ist, muß

sich dieses Potential in der Strom-Spannungs-Kurve durch eine Änderung in den Korrosionseigenschaften bemerkbar machen. In vielen Fällen wird eine Oxydumwandlung die Ursache sein, wenn solche plötzlichen Änderungen beobachtet werden (z.B. beim Fladepotential des Eisens).

2.3 Veränderungen in der Passivschicht bei höheren Potentialen.

Entspricht der Sauerstoffgehalt des Passivoxys dem höchstmöglichen Oxydationsgrad eines Metalls, so treten auch beim Übergang zu sehr hohen Potentialen keine Veränderungen in der Passivschicht auf. Der Korrosionsstrom ist bei allen Potentialen $\epsilon > \epsilon_F$ konstant, und nur die Schichtdicke nimmt zu. In vielen Fällen ist jedoch eine Oxydation des Passivoxys möglich, die zu einer Änderung des Korrosionsstromes führt. Es soll nur der Fall berücksichtigt werden, daß das höherwertige Oxyd leichter löslich ist. Grundsätzlich gibt es dann zwei Möglichkeiten für das Verhalten der Elektrode:

- 1) Bilden die beiden Oxyde eine Mischkristallreihe, so kann sich der Oxydationsgrad kontinuierlich erhöhen. Das bedeutet, daß die Potentialdifferenz an der Phasengrenze Oxyd/Elektrolyt vom Elektrodenpotential abhängig wird. Durch diese Erhöhung des Phasenpotentials aber auch durch die vorausgesetzten besseren Lösungseigenschaften des höherwertigen Oxyds steigt der Korrosionsstrom langsam an.
- 2) Ist keine Mischkristallbildung möglich, so erfolgt die Bildung der neuen Oxydphase bei einem festen Potential. Dieses Potential kann nach Gleichung 11 berechnet werden. Da die Löslichkeit des neuen Oxyds größer sein soll als die des Passivoxys,

steigt der Korrosionsstrom stark an. Das Umwandlungspotential markiert die Grenze zwischen zwei unterschiedlichen Zuständen der passiven Elektrode. Mit dem pH-Wert des Elektrolyten ändert sich sein Wert um - 59 mV/pH.

Die zweite Möglichkeit wird häufig bei den Metallen auftreten, bei denen ein transpassiver Zustand beobachtet wird. So ergaben die Messungen dieser Arbeit am Chrom, daß der Übergang vom passiven in den transpassiven Zustand nicht in der möglich werdenden Autoxydation des Passivoxyds zum Chromat besteht, sondern einen Umwandlungspunkt zwischen zwei Oxydbedeckungen darstellt.

3. Das anodische Verhalten des Chroms.

3.1 Die Auflösung des Chroms im aktiven Zustand.

Abb. 4 zeigt die Strom-Spannungs-Kurve des Chroms in 2n H_2SO_4 . Chrom liegt nur in sehr stark sauren, in 2n H_2SO_4 .



Abb. 4 Schematische potentiostatische Strom-Spannungs-Kurve des Chroms in 2n H_2SO_4 (pH = 0).

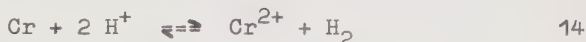
nicht oxydierenden Elektrolyten dauernd im aktiven Zustand vor. Unter normalen Bedingungen ist Chrom ein passives Metall. Durch kathodische Polarisierung kann das Metall auch in weniger sauren Lösungen in einen aktiven Zustand gebracht werden, in dem es zweiwertig in Lösung geht:



Das Normalpotential dieses Vorgangs beträgt nach Latimer (8) $\epsilon_H = -0,91$ V. Im stromlosen Zustand stellt sich dieses Potential jedoch nicht ein, sondern es kommt zur Ausbildung eines Mischpotentials, das nach Weidinger und Lange (9) den Wert

$$\epsilon_H = -0,49 - 0,06 \cdot \text{pH} \quad (\text{V}) \quad 13$$

hat. Bei diesem Potential geht Chrom unter Wasserstoffentwicklung zweiwertig in Lösung:



In weniger sauren Lösungen ($\text{pH} > 2$) kann eine längere Aktivierung des Chroms nicht erreicht werden. Nach Abschalten des kathodischen Stromes wird das Metall nach kurzer Zeit wieder passiv.

Vom aktiven Ruhepotential ausgehend kann man durch Erhöhung des Potentials die zweiwertige Auflösungsgeschwindigkeit des Chroms erhöhen. Kolotyrkin (10) fand in $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösungen Tafelgeraden mit einer Neigung von 0,06 bis 0,07 V, die vom pH-Wert der Lösung ($0 < \text{pH} < 2$) unabhängig waren.

3.2 Fladepotential und passives Verhalten des Chroms.

Oberhalb des Fladepotentials ϵ_F geht die Auflösungsgeschwindigkeit des Chroms auf die Korrosionsstromdichte im passiven Bereich i_K zurück. Die Größenordnung von i_K beträgt nach Kolotyrkin (10) und nach Heumann (1c) einige 10^{-8} A/cm². Als Korrosionsprodukt wurde dreiwertiges Chrom gefunden (3).

Für den Wert und die Potentialabhängigkeit des Fladepotentials geben Rocha und Lennartz (11) an:

$$\epsilon_F = - 0,215 - 0,116 \cdot \text{pH} \quad (\text{V}) \quad 15a$$

Sie bestimmten ϵ_F aus dem Potential-Zeit-Verlauf bei der Ausschaltaktivierung. Die Meßpunkte können jedoch auch durch eine pH-Abhängigkeit von 0,06 V/pH hinreichend genau dargestellt werden. Kolotyrkin (10) fand aus stationären Strom-Spannungs-Kurven für das Fladepotential:

$$\epsilon_F = - 0,350 - 0,050 \log [\text{H}_2\text{SO}_4] \quad (\text{V}) \quad 15b$$

Weidinger und Lange (9) geben an:

$$\epsilon_F = - 0,310 - 0,060 \cdot \text{pH} \quad (\text{V}) \quad 15c$$

Wie beim Eisen tritt hier die Schwierigkeit auf, daß dieses Potential mit keinem Bildungspotential für ein Chromoxyd übereinstimmt. Dagegen entspricht das Normalpotential der Reaktion



das von Weidinger und Lange (9) mit $\epsilon_0 = - 0,36 \text{ V}$ angegeben wird, recht gut dem Normalwert des Fladepotentials. Es kann somit angenommen werden, daß der Wert des Fladepotentials dem Umwandlungspotential zweier Oxydphasen entspricht (Gleichung 11) und am Chrom analog den Vorgängen am Eisen zuerst die Bildung einer zweiwertigen leichtlöslichen oxydischen Verbindung erfolgt. Am Fladepotential ϵ_F wird diese zweiwertige Verbindung nach Gleichung 16 zum schwerlöslichen Oxyd oxydiert. Damit ist die Elektrode passiv geworden.

Bei der Passivierung wurden von Heumann und Diekötter (1b) aus Potential-Zeit-Kurven (Abb. 5) Passi-

vierungszeiten τ_p gefunden, deren Abhängigkeit vom Strom der schon am Eisen gefundenen Gleichung 17 entspricht:

$$(i - i_p) \tau_p = K$$

17

Die in Gleichung 17 auftretende Passivierungsstromdichte i_p verringerte sich mit steigendem pH-Wert des Elektrolyten. In konzentrierterer Salzsäure war sie von der Chloridionenkonzentration abhängig. Die Kon-

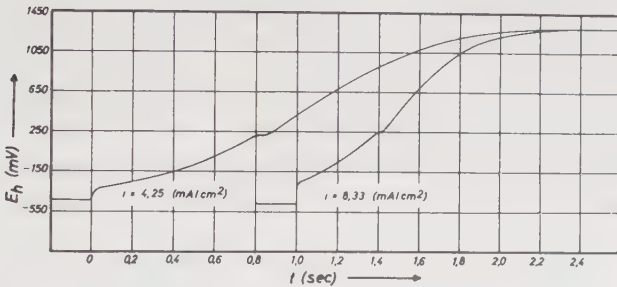


Abb. 5 Potential-Zeit-Kurven in m/10 $K_2SO_4 + H_2SO_4$ (pH = 0,63) nach Th.Heumann und F.W.Diekötter (1b).

stante K , die die Dimension Coulomb/cm² hat, ist vom pH-Wert und von der Anionenkonzentration unabhängig. Heumann und Diekötter (1b) geben K mit 0,0023 Coulomb/cm² an. An Elektroden, die im Wasserstoffstrom geglüht wurden, fanden sie für K 0,0013 Coulomb/cm² (1e). Von Roberts und Shutt (12) wurde $K = 0,001 - 0,002$ Coulomb/cm² gefunden. Aus der Größe von K kann entnommen werden, daß bei einem angenommenen Rauigkeitsfaktor 3 die Passivschicht des Chroms nur 1 - 2 Atomlagen dick sein kann. Diese Messungen bestätigen

Ergebnisse von Uhlig (13), der mit elektronenoptischen Messungen keine Schicht nachweisen konnte. Das bedeutet bei der Empfindlichkeit der verwendeten Meßapparatur, daß sie dünner als 10 Å sein muß.

Über die chemische Zusammensetzung der Passivschicht des Chroms ist noch wenig bekannt. Heumann (1d) vermutet, daß es sich um CrO(OH) handelt. Die anodische Oxydation von reinem CrO(OH) zu Chromat beginnt etwa bei Potentialen, bei denen auch Chrom anfängt als Chromat in Lösung zu gehen. Mahla und Nielsen (14) haben mit einer Brom-Methanol-Methode die Schicht abgelöst und durch Elektronenstrahlbeugung untersucht. Nach diesen Untersuchungen ist das Passivoxyd Cr_2O_3 . Bei dieser Untersuchungsmethode kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß sich die Passivschicht durch die Vorbehandlung verändert hat.

Nach Untersuchungen von Heumann und Diekötter (1c, 1e) besitzt die Passivschicht des Chroms gute Elektronenleitfähigkeit. Dies geht auch daraus hervor, daß nach der Passivierung bei Potentialen wenig oberhalb des Fladepotentials noch Wasserstoffentwicklung stattfindet. In der Strom-Spannungs-Kurve tritt bei diesen Potentialen ein kathodischer Strom auf (Abb. 4).

3.3 Die Auflösung des Chroms im transpassiven Zustand.

Oberhalb eines Normalpotentials, das etwa dem theoretischen Potential der Sauerstoffelektrode $\epsilon_0 = + 1,2 \text{ V}$ entspricht, steigt die Strom-Spannungs-Kurve wieder stark an. Als Korrosionsprodukt wurde von Grube und Mitarbeitern (3) im Elektrolyten Chromat gefunden. Kolotytkin (10) fand Chromat- und Chrom-(3)-Ionen.

Die Abhängigkeit des Stromes vom Potential entspricht nach Heumann und Rösener (1a) Tafelgeraden,

deren Lage vom pH-Wert der Lösung abhängig ist. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Sie wurden in zwei verschiedenen pH-Bereichen

T	pH-Bereich	$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \log i}\right)_{\text{pH}}$	$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \text{pH}}\right)_i$
20° C	0,36 - 2,35	0,034 V	- 0,065 V
	5,2 - 6,8	0,045 V	- 0,085 V
35° C	0,28 - 2,14	0,033 V	- 0,063 V
	5,1 - 6,88	0,045 V	- 0,085 V

Tab. 1 Neigung und pH-Abhängigkeit der Tafelgeraden der Chromatbildung nach Heumann und Rösener (1a).

und bei zwei Temperaturen durchgeführt. Zwischen den Werten bei 20° und bei 35° sind keine Unterschiede vorhanden. Dagegen sind die Werte der beiden pH-Bereiche sehr unterschiedlich. Kolotyrkin (10) konnte das Auftreten von Tafelgeraden im pH-Bereich 0,3 - 2,0 bestätigen. Er fand für die Neigung der Geraden 0,040 V und für die Abhängigkeit vom pH-Wert bei konstantem Strom 0,065 V.

Heumann und Rösener schließen aus ihren Messungen, daß bei der transpassiven Auflösung des Chroms reine Durchtrittsüberspannung auftritt. Als Durchtrittsreaktion, nach der die Chromatbildung erfolgen soll, geben sie Gleichung 18 an:



Nach Weidinger und Lange (9) läuft im Gebiet der trans-

passiven Auflösung des Chroms die Reaktion



ab. Das Normalpotential dieser Gleichung wird mit $\epsilon_0 = 1,24 \text{ V}$ angegeben.

In dieser Arbeit sollte versucht werden, durch Erweiterung der bisherigen experimentellen Ergebnisse zu einer genaueren Vorstellung über den Mechanismus der transpassiven Auflösung des Chroms zu gelangen, als das nach den bisher vorliegenden Untersuchungen möglich war. Dazu wurden stationäre und nichtstationäre Messungen durchgeführt. Stationär wurde erneut die Abhängigkeit der Tafelgeraden vom pH-Wert, von den Chrom-(3)-Ionen und von einer Reihe von Anionen untersucht. Nichtstationär wurde der zeitliche Potentialverlauf nach Einschalten anodischer und kathodischer galvanostatischer Impulse verfolgt. Als Ausgangspunkt wurden Potentiale im passiven und transpassiven Bereich gewählt. Außerdem wurden die Korrosionsprodukte quantitativ bestimmt. Nach diesen Untersuchungen ist das transpassive Verhalten des Chroms die Eigenschaft einer gegenüber dem Passivoxyd höherwertigen Oxydbedeckung, die sich beim Übergang vom passiven in den transpassiven Zustand bildet.

4. Die Durchführung der Messungen.

4.1 Die Meßzelle.

Die Messungen wurden in der in Abb. 6 dargestellten Apparatur durchgeführt. Das zylindrische Elektrolysegefäß hatte ein Fassungsvermögen von 100 ml. Zur Tem-

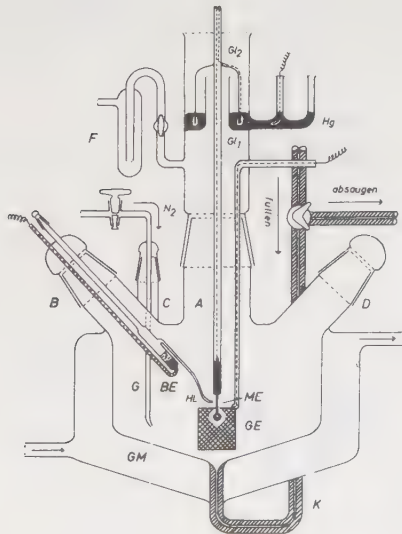


Abb. 6 Die Meßapparatur.

perierung des Elektrolyten war es von einem Glasmantel

GM umgeben, der mit einem im Umwälzverfahren arbeitenden Thermostaten verbunden war. Die Messungen erfolgten unter Luftausschluß. Durch das Kapillarrohr K konnte der Elektrolyt unter Stickstoffatmosphäre eingefüllt und abgesaugt werden, und während der Messungen wurde durch das Rohr G ständig Reinstickstoff mit weniger als 0,001 % Sauerstoff durch den Elektrolyten geleitet.

Durch den Schliff A ragten die Gegenelektrode GE und die Meßelektrode ME in den Elektrolyten. Als Gegenelektrode diente eine zylindrische Platinnetzelek-



Abb. 7 Lagerung der Meßelektrode.

trode (Durchmesser 19 mm, Höhe 20 mm). Als Meßelektrode wurden rotierende Chromstabelektroden und rotierende Chromscheibenelektroden verwendet. Die Drehung der Meßelektrode erfolgte durch einen Motor mit mechanisch veränderlicher Tourenzahl von 5 - 1800 U/min. Als Lager diente ein Kugellager (Abb. 7). Zur Lagerung war das Glasrohr der Meßelektrode ME in eine Metallhülse M eingekittet. Mit Hilfe der Stellschrauben S konnte die Elektrode zentriert werden. Die Luftabdichtung und der Stromkontakt der rotierenden Elektrode erfolgte durch die Quecksilberdichtung Hg.

Als Bezugslektrode BE wurde nach Bedarf eine Hg/ $\text{Hg}_2\text{SO}_4/1\text{n H}_2\text{SO}_4$ -Elektrode ($\epsilon_{\text{H}} = + 680 \text{ mV}$) oder eine gesättigte Kalomelelektrode ($\epsilon_{\text{H}} = + 250 \text{ mV}$) verwendet. Die Kalomelelektrode (Abb. 8a), die vor allem zu Messungen

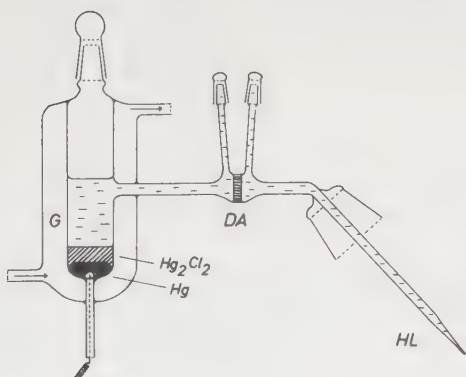


Abb. 8a Abgetrennte Kalomel-Bezugslektrode.

in alkalischen Lösungen diente, ragte nur mit der Haber-Luggin-Kapillare HL in das Elektrolysegefäß. Die

Elektrode befand sich außerhalb der Zelle und war durch ein Diaphragma DA von der Haber-Luggin-Kapillare abgetrennt. Zur Temperierung der Elektrode diente der Glasmantel G.

Der Aufsatz D auf der Meßapparatur war dafür vorgesehen, durch ein Diaphragma DA auch die Gegenelektrode GE von der Zelle abzutrennen (Abb. 8b). Dies wurde

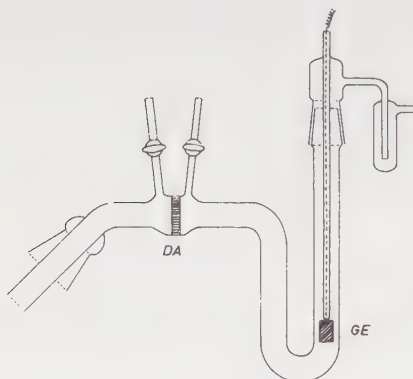


Abb. 8b Abgetrennte Gegenelektrode.

bei der Bestimmung der Stromausbeute der Chromatbildung notwendig. Blieb die Gegenelektrode in der Zelle, so wurden an ihr Chromat- zu Chrom-(3)-Ionen reduziert.

Alle Messungen in dieser Arbeit wurden bei 25° C durchgeführt. Die Umdrehungszahl der Meßelektrode betrug soweit nichts anderes angegeben ist, 1000 U/min.

4.2 Die Herstellung der Chromelektroden.

Chrom ist zur Zeit in bearbeiteter Form nicht im Handel erhältlich. Die Elektroden mußten selbst hergestellt werden. Die Herstellung erfolgte nach einem Verfahren von H.T.Greenaway (15), bei dem das Elektrolytchrom in reinster Form aus Bädern der Zusammensetzung $300 \text{ g CrO}_3 + 4 \text{ g SO}_4$ bei 83° C abgeschieden und zur Nachbehandlung noch im hochgereinigten Wasserstoffstrom bei 1500° C 3 - 4 Stunden geglüht wurde. Nach dieser Behandlung hatte das Metall folgende Eigenschaften (16):

- 1) Der Sauerstoffgehalt war kleiner als 0,005 Gew.-%, der Stickstoffgehalt kleiner als 0,001 Gew.-%. Das Produkt war spektralrein.
- 2) Die Feinkörnigkeit des Elektrolytchroms war verloren gegangen. Nach Anätzen der Oberfläche traten deutliche Korngrenzen hervor, die mit bloßem Auge sichtbar waren.
- 3) Die inneren Spannungen waren ebenfalls durch das Glühen verschwunden. Die Brinellhärte des geglühten Materials betrug 110.

Die in dieser Arbeit verwendeten Chromstabelektroden sind nach diesem Verfahren in folgender Weise hergestellt worden. Auf einem 0,4 mm starken Platindraht wurde ein 0,5 mm starker Chromniederschlag erzeugt und zusammen mit dem Platin bei 1300° C im Rohofen in hochreiner wasserstoffatmosphäre 8 Stunden geglüht. Dabei wurden bei langsamer Abkühlung rißfreie hochglänzende Stäbe erhalten, die mit einem Kupferdraht verschweißt und zur Hälfte in ein Glasrohr in Leguval-Kunststoff eingekittet wurden. Auch die unregelmäßig geformte Spitze der Elektrode wurde mit Kunststoff überzogen. Durch dieses Herstellungsverfahren der Metallstäbe konnte eine mechanische Bearbeitung

des hochreinen Chroms vermieden werden.

Bei einigen Versuchen wurde auch an einer rotierenden Scheibenelektrode gemessen. Diese Elektroden waren uns von der Firma Schmelztechnik GmbH., Ottobrunn bei München, zur Verfügung gestellt worden. Sie bestanden aus Elektrolytchrom, das bei erhöhter Temperatur zu Stäben gehämmert und anschließend auf einen Durchmesser von 0,5 cm abgedreht worden war. Auf Grund dieser Warmbehandlung war der Sauerstoff- und Stickstoffgehalt größer als bei normalem Elektrolytchrom. Auch diese Elektroden wurden in ein Glasrohr mit Leguval eingekittet. Die Grundfläche wurde mit Sandpapier und Polierpapier geglättet.

Der untersuchte Vorgang der Auflösung des Chroms als Chromat scheint jedoch durch den Sauerstoff- und Stickstoffgehalt des Metalls nicht beeinflusst zu werden. Die Meßergebnisse waren von der Art des verwendeten Elektrodenmaterials unabhängig.

4.3 Die elektrische Meßanordnung.

Die elektrische Meßanordnung zeigt Abb. 9. Die stationären Strom-Spannungs-Kurven wurden punktweise galvanostatisch gemessen (Stromkreis I). War der Abfall einer Spannung U an dem Widerstand R_g groß gegenüber den Änderungen des Elektrodenpotentials infolge des fließenden Stromes, so hatte eine Änderung des Potentials um einige 100 mV auf die Größe des Stromes keinen merkbaren Einfluß. Daneben bestand auch die Möglichkeit, potentiostatisch zu messen (Stromkreis II). Es wurde ein Wenking-Potentiostat verwendet (Regelzeit 10^{-6} sec, maximaler Ausgangsstrom 300 mA).

Für die Registrierung des Potential-Zeit-Verlaufs war es notwendig, die potentiostatische Anordnung in

die galvanostatische umzuschalten. Die Änderung der

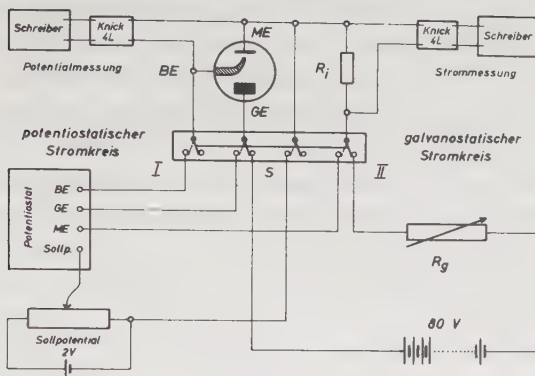


Abb. 9 Blockschaltbild der elektrischen Meßanordnung.

Meßanordnung mußte mit einem Schaltvorgang erfolgen. Die Umschaltzeit brauchte jedoch nur kleiner als 1 sec zu sein, so daß die Umschaltung mit einem einfachen Schalter S mit Messerkontakten hinreichend schnell und synchron möglich war.

Zur Potentialmessung diente ein Gleichspannungsmeßverstärker der Firma Knick (Type 4L, Eingangswiderstand $>10^{10}$ Ohm), dessen Ausgangsstrom (5 mA/1000 mV) entweder mit einem Schreiber registriert oder mit einem mA-Meter gemessen wurde. Die Strommessung erfolgte in gleicher Weise durch Messung des Potentialabfalls an dem Meßwiderstand R_i .

4.4 Analytische Bestimmung der Stromausbeute.

Im Rahmen der Arbeit wurden die Korrosionsprodukte im transpassiven Bereich bei verschiedenen Stromstärken und verschiedenen pH-Werten des Elektrolyten quantitativ analytisch bestimmt und die gefundenen Chrommengen mit der geflossenen Strommenge verglichen. Zur Bestimmung der Strommenge wurde der eingestellte Strom während der vorgegebenen Zeit t mit einem Schreiber registriert. Die analytische Bestimmung des als Chromat in Lösung gegangenen Chroms erfolgte kolorimetrisch mit Diphenylcarbaid im Zeiß-Photometer Elko II bei $540\text{ m}\mu$ (17).

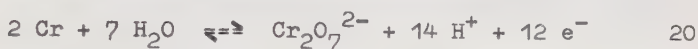
Da das Chrom im Elektrolyten außer in der sechswertigen Oxydationsstufe auch teilweise in dreiwertiger Form vorlag, wurde außer einer Chromat- auch eine Chrom-(3)-Bestimmung durchgeführt. Bei höheren Strömen konnte eine größere Chrommenge aufgelöst werden (ca. 50 mg Chrom/l). Die Chrom-(3)-Ionen wurden in diesem Fall mit einem Überschuß an Cer-(4)-Lösung oxydiert und die unverbrauchte Cer-(4)-Lösung potentiometrisch mit Oxalat zurücktitriert (18). Bei kleinen Stromdichten und sehr geringen Chrommengen im Elektrolyten (ca. 0,5 mg Chrom/l) mußte die Konzentration an dreiwertigem Chrom photometrisch bestimmt werden. Dazu wurden die dreiwertigen Chromionen mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung zu Chromat oxydiert (19). Die photometrische Analyse dieser Lösung ergab die Summe an dreiwertigem und sechswertigem Chrom. Von dieser Gesamtchrommenge mußte die in einer Parallelbestimmung ohne Oxydation ermittelte Chromatmenge abgezogen werden, um die gesuchte Konzentration der Chrom-(3)-Ionen zu erhalten.

Die Reproduzierbarkeit der verwendeten Analysemethoden war trotz der kleinen Substanzmengen in allen Fällen besser als 1%. Nur bei einem sehr ungünstigen

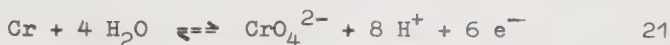
Verhältnis der Konzentration von dreiwertigem und sechswertigem Chrom konnten größere Abweichungen bei der Chrom-(3)-Bestimmung nach der Differenzmethode auftreten.

4.5 Die Bestimmung der Diffusionsüberspannung.

Die Auflösung des Chroms im transpassiven Zustand erfolgt in saurer Lösung nach Gleichung 20:



In alkalischer Lösung wird an Stelle des Dichromats nach Gleichung 21 Chromat gebildet:



Aus den Gleichungen ist zu ersehen, daß bei der Auflösung des Chroms im transpassiven Zustand an der Elektrodenoberfläche Wasserstoffionen entstehen. Zu ihrer Abdiffusion ist ein Konzentrationsgefälle nötig, das sich durch Anreicherung der Wasserstoffionen an der Oberfläche ausbildet. Dadurch kommt es an der Elektrode zu einer Verkleinerung des pH-Wertes und infolge der pH-Abhängigkeit der transpassiven Strom-Spannungskurve zu einer Erhöhung des Elektrodenpotentials. Diese Diffusionsüberspannung muß von einer bestimmten Stromdichte an zu einer Abweichung von dem beobachteten linearen Verlauf der Strom-Spannungskurve führen.

Für die Bestimmung der Lage und der Neigung der Tafelgeraden war es wichtig zu wissen, bei welchen Stromdichten der Einfluß der Diffusionsüberspannung sich bemerkbar machte. Dazu wurde in acetatgepufferten Kaliumsulfatlösungen die Abhängigkeit der Diffusions-

überspannung von der Pufferkonzentration und von der Rührgeschwindigkeit untersucht. Die an der Oberfläche gebildeten Wasserstoffionen wurden durch die Acetationen des Puffers abgefangen. Eine Erhöhung der Pufferkonzentration mußte zu einer Verringerung der Anreicherung der Wasserstoffionen führen und damit die Diffusionsüberspannung erniedrigen. Dieselbe Wirkung war von einer Erhöhung der Rührgeschwindigkeit zu erwarten. Die bewirkte Schichtdickenänderung führte ebenfalls zu einer Verringerung der Wasserstoffionen-anreicherung an der Elektrodenoberfläche.

Die Konzentration des Acetatpuffers wurde in Zehnerpotenzintervallen variiert. Die verwendeten Lösungen hatten folgende Zusammensetzung bei gleichem pH-Wert der Lösung (4,60):

- 1) 0,1 m/l Natriumacetat + 0,1 m/l Essigsäure,
0,9 n/l Kaliumsulfat.
- 2) 0,01 m/l Natriumacetat + 0,01 m/l Essigsäure,
0,99 n/l Kaliumsulfat.
- 3) 0,001 m/l Natriumacetat + 0,001 m/l Essigsäure,
0,999 n/l Kaliumsulfat.

Die Abhängigkeit des Kurvenverlaufs von der Rührgeschwindigkeit wurde bei 3 pH-Werten (3,8; 4,6 und 5,2) gemessen. Die Lösungen wurden durch Variierung des Mischungsverhältnisses Natriumacetat/Essigsäure mit Kaliumsulfat als Fremdelektrolyt hergestellt. Die Messungen erfolgten an einer rotierenden Chrmscheibenelektrode. Die Rührgeschwindigkeit wurde in der Lösung mit dem pH-Wert 4,6 von 25 bis 1600 U/min, in den übrigen Lösungen von 100 bis 900 U/min variiert.

Außer einer Abweichung infolge der Wasserstoffionen-anreicherung war bei höheren Stromdichten eine zusätzliche Überspannung durch den Ohmschen Potentialabfall

zwischen der Spitze der Haber-Luggin-Kapillare und der Meßelektrode zu erwarten. Der Elektrolytwiderstand war jedoch bei allen Messungen kleiner als 1 Ohm/cm^2 , so daß ein Ohmscher Potentialabfall erst bei Stromdichten über 1 mA/cm^2 bemerkbar war und bei allen Messungen in dieser Arbeit unberücksichtigt bleiben konnte.

4.6 Die experimentellen Bedingungen bei der Untersuchung der pH-Abhängigkeit der transpassiven Chromauflösung.

Eine der wichtigsten Untersuchungen dieser Arbeit war die Bestimmung der pH-Abhängigkeit und des Anstiegs der Tafelgeraden im gesamten pH-Bereich. In den

Nr.	pH-Wert	HClO_4 (mol/l)	CH_3COOH (mol/l)	$(\text{CH}_3\text{COO})\text{Na}$ (mol/l)	NaClO_4 (mol/l)
1	0,82	0,3	-	-	0,7
2	1,02	0,1	-	-	0,9
3	1,45	0,05	-	-	0,95
4	1,87	0,01	-	-	0,99
5	2,33	-	0,2	-	1,00
6	2,84	-	0,144	0,006	1,24
7	3,43	-	0,054	0,016	1,96
8	3,85	-	0,126	0,024	0,98
9	4,06	-	0,145	0,054	,95
10	4,46	-	0,1	0,1	0,9
11	4,85	-	0,06	0,14	0,86
12	5,26	-	0,03	0,17	0,83

Tab. 2 Elektrolytzusammensetzung zur Bestimmung der pH-Abhängigkeit im pH-Bereich 1-5.

Tabellen 2, 3 und 4 sind die Lösungen zusammenge-

stellt, in denen die Messungen durchgeführt wurden. Auf Grund der Meßergebnisse mußte eine Unterteilung in drei Meßreihen vorgenommen werden.

Tabelle 2 umfaßt den sauren pH-Bereich. In stärker sauren Lösungen ($\text{pH} < 2$) konnte ohne Puffer gemessen werden. Bei größeren pH-Werten wurden zur Pufferung Acetationen zugesetzt. Die Wirkung des Acetatpuffers reichte etwa bis zum pH-Wert 5,2. Eine Veränderung der Form und der Lage der Strom-Spannungs-Kurven wurde beim Zusatz der Acetationen nicht beobachtet. Die transpassive Chromauflösung war von den Acetationen unabhängig.

In Tabelle 3 sind die alkalischen Lösungen (pH-Bereich 9-12,5) zusammengestellt. Als Puffersubstanz

Nr.	pH-Wert	NaOH (mol/l)	Na_2HPO_4 (mol/l)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (mol/l)	KCl (mol/l)
1	12,55	0,05	-	-	0,95
2	12,30	0,03	-	-	0,95
3	12,15	0,02	-	-	0,95
4	11,70	0,025	0,025	-	0,90
5	11,23	0,014	0,025	-	0,95
6	11,12	0,01	0,025	-	0,95
7	10,84	0,008	0,025	-	0,95
8	10,44	0,048	-	0,025	0,90
9	10,17	0,044	-	0,025	0,90
10	9,98	0,04	-	0,025	0,90
11	9,55	0,03	-	0,025	0,90
12	9,12	0,006	-	0,025	0,95

Tab. 3 Elektrolytzusammensetzung zur Bestimmung der pH-Abhängigkeit im pH-Bereich 9-12,5.

wurde Natriumtetraborat oder sekundäres Natriumphosphat verwendet. Beide Ionen hatten in diesem pH-Bereich

reich keinen Einfluß auf die Meßergebnisse. Bei Vergleichsmessungen in NaOH/KCl-Lösungen wurden keine Unterschiede in den Strom-Spannungs-Kurven festgestellt.

In Tabelle 4 sind die Lösungen im mittleren pH-Bereich (pH-Werte 5-8) zusammengefaßt. Zur Pufferung ent-

Nr.	pH-Wert	KH_2PO_4 (mol/l)	Na_2HPO_4 (mol/l)	K_2SO_4 (mol/l)
1	5,16	0,238	0,012	0,25
2	5,55	0,225	0,025	0,25
3	6,13	0,181	0,069	0,25
4	6,56	0,125	0,125	0,25
5	6,96	0,081	0,169	0,25
6	7,40	0,038	0,212	0,25
7	7,89	0,012	0,238	0,25

Tab. 4 Elektrolytzusammensetzung im pH-Bereich 5-8.

hielten diese Lösungen Gemische aus primärem und sekundärem Phosphat. Bei den Messungen wurde bei kleineren Stromdichten ein steiler Anstieg der Strom-Spannungs-Kurven beobachtet. Erst bei höheren Strömen traten Tafelgeraden auf, deren Neigung sich an die gemessenen Werte der ersten Meßreihe (Tab. 2) anschloß. Die Ursache des veränderten Verlaufs der gemessenen Kurven waren die Phosphationen. Setzte man den Lösungen mit pH-Werten 1-5 Phosphationen zu, so wurde die gleiche Wirkung beobachtet.

Die pH-Werte der Lösungen wurden mit Jenaer Glaselektroden (Type H) gemessen. Infolge des Säure- und Alkalifehlers waren die Elektroden nur im pH-Bereich

1-13 verwendbar. Unterhalb und oberhalb dieser Grenzen konnten keine reproduzierbaren Werte gemessen werden.

4.7 Untersuchung des Einflusses der Phosphationen auf die Chromatbildung.

Bei der Bestimmung der pH-Abhängigkeit war festgestellt worden, daß Phosphationen einen Einfluß auf die transpassive Chromauflösung haben. Die Wirkung der Phosphationen wurde eingehend untersucht.

In Tabelle 5 sind die Lösungen zusammengestellt, die bei konstantem pH-Wert (4,60) unterschiedliche Mengen an Phosphat enthielten. In einer zweiten Meßreihe wurde

Nr.	pH-Wert	KH_2PO_4 (mol/l)	K_2SO_4 (n/l)	$(\text{CH}_3\text{COO})\text{Na}$ (mol/l)	CH_3COOH (mol/l)
1	4,82	1,00	-	0,1	0,1
2	4,73	0,55	0,45	0,1	0,1
3	4,59	0,3	0,7	0,1	0,1
4	4,60	0,2	0,8	0,1	0,1
5	4,61	0,1	0,9	0,1	0,1
6	4,60	0,03	0,97	0,1	0,1
7	4,61	0,01	0,99	0,1	0,1
8	4,60	0,001	0,999	0,1	0,1

Tab. 5 Lösungen mit unterschiedlicher Phosphatkonzentration bei konstantem pH-Wert (4,60).

bei konstanter Phosphatkonzentration der pH-Wert der Lösung verändert (Tab. 6).

Die Phosphationen hatten nur in sauren Lösungen einen Einfluß auf die transpassive Chromauflösung. In

alkalischen Lösungen konnte bei Zusatz von Phosphat

Nr.	pH-Wert	H_2SO_4 (mol/l)	K_2SO_4 (mol/l)	H_3PO_4 (mol/l)	KH_2PO_4 (mol/l)	$(CH_3COO)Na$ (mol/l)
1	1,57	0,15	0,25	0,2	-	0,2
2	1,79	0,12	0,28	0,18	0,02	0,2
3	1,98	0,106	0,294	0,14	0,06	0,2
4	2,44	0,1	0,3	0,08	0,12	0,2
5	2,75	0,098	0,302	0,04	0,16	0,2
6	3,14	0,097	0,303	0,02	0,18	0,2
7	3,63	0,093	0,307	-	0,2	0,2
8	3,89	0,085	0,315	-	0,2	0,2
9	4,25	0,07	0,33	-	0,2	0,2
10	4,60	0,05	0,35	-	0,2	0,2
11	4,93	0,03	0,37	-	0,2	0,2

Tab. 6 Lösungen mit pH-Werten zwischen 1 und 5 bei konstanter Phosphatkonzentration (0,2 m/l).

keine Veränderung der Form der Strom-Spannungs-Kurven beobachtet werden.

4.8 Experimentelle Untersuchung eines möglichen Einflusses der Chromat- und Chrom-(3)-Ionen.

In sauren und in alkalischen Lösungen wurde geprüft, ob Chromat- oder Chrom-(3)-Ionen die transpassive Chromauflösung beeinflussen. Die Untersuchungen erfolgten in drei Elektrolyten, die die folgende Zusammensetzung hatten:

- 1) pH-Wert 0,5:
0,4 n/l Schwefelsäure,
0,6 n/l Kaliumsulfat,

- 2) pH-Wert 4,60:
 0,1 m/l Natriumacetat + 0,1 m/l Essigsäure,
 0,9 n/l Kaliumsulfat,
- 3) pH-Wert 11,75:
 0,05 m/l Natronlauge +
 0,1 m/l Dinatriumhydrogenphosphat,
 0,65 n/l Kaliumchlorid.

Bei potentiostatischer Schaltung der Elektrode wurden zu diesen Grundlösungen die Ionen zugegeben, deren Einfluß geprüft werden sollte. Der Strom wurde mit einem Schreiber registriert. Die Konzentration der untersuchten Ionen im Elektrolyten betrug nach der Zugabe 0,1 n/l Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$) oder 0,03 n/l Chrom-(3)-Sulfat ($KCr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$).

Die Genauigkeit dieser Untersuchung war relativ groß. Im ungünstigsten Meßbereich des Stromschreibers konnten noch Abweichungen des Stromes vom ursprünglichen Wert um 2% sicher erfaßt werden.

Neben den Chrom-(3)- und den Chromationen wurden folgende Anionen geprüft, ob sie den Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve beeinflussen:

Sulfationen	SO_4^{2-}
Perchlorationen	ClO_4^-
Chloridionen	Cl^-
Acetationen	CH_3COO^-
Borationen	$B_4O_7^{2-}$

Da ein Einfluß dieser Ionen nicht zu erwarten war, beschränkten sich diese Untersuchungen auf den Vergleich von Strom-Spannungs-Kurven, die in Elektrolytlösungen gemessen wurden, in denen die Ionen gegeneinander ausgetauscht waren. Die Konzentrationen der untersuchten Ionen im Elektrolyten betrugen 0,6 - 0,9 n/l.

Die Möglichkeit, durch einen solchen Vergleich ei-

nen Einfluß der untersuchten Ionen festzustellen, hing im wesentlichen von der genügenden Reproduzierbarkeit der Messungen ab, die daher ständig überprüft werden mußte. Die zufälligen Abweichungen des Potentials waren in jeder Meßreihe kleiner als ± 2 mV. Infolge der Potentialabhängigkeit des Stromes ergaben diese 2 mV eine Reproduzierbarkeit der Stromwerte von $\pm 4\%$. Traten größere Abweichungen auf, so mußte dies eine Wirkung der untersuchten Ionen sein.

4.9 Die Registrierung des Potential-Zeit-Verlaufs.

Neben den stationären Vorgängen bei der Chromatbildung wurde auch der zeitliche Verlauf des Potentials nach Einschalten eines konstanten Stromes untersucht. Es interessierte die zeitliche Veränderung des Potentials bei Übergängen zwischen dem passiven und transpassiven Zustand der Elektrode.

Experimentell wurden diese Untersuchungen so durchgeführt, daß mit einem Potentiostaten an der Elektrode eine vorgegebene Sollspannung eingestellt wurde. Hatte der zugehörige Strom einen konstanten Wert erreicht, so wurde die potentiostatische Meßanordnung in eine galvanostatische Anordnung umgeschaltet. Der dabei gleichzeitig eingeschaltete konstante Strom konnte vorher an dem Widerstand R_g eingestellt werden. Die maximal benötigte Zeitauflösung betrug 10 sec/cm, so daß für die Registrierung des Potential-Zeitverlaufs ein Linienschreiber ausreichte. Der eingeschaltete Strom konnte positives (anodisches) oder negatives (kathodisches) Vorzeichen haben. Ein anodischer Strom bewirkte den Übergang der Elektrode vom passiven in den transpassiven Zustand, ein kathodischer Strom den umgekehrten Vorgang, den Übergang vom transpassiven in

den passiven Zustand.

Die Einschaltmessungen erfolgten in einem sauren und in einem alkalischen Elektrolyten. Der saure Elektrolyt (pH-Wert 2,2) hatte die Zusammensetzung 0,005 n/l Schwefelsäure + 0,995 n/l Kaliumsulfat. Die alkalische Lösung (pH-Wert 11,8) enthielt 0,02 m/l eines Puffergemisches aus gleichen Teilen tertiären und sekundären Natriumphosphats und 0,9 m/l Kaliumchlorid.

5. Die Ergebnisse der Messungen.

5.1 Die Ergebnisse der Bestimmung der Stromausbeute.

Die Ergebnisse der analytischen Bestimmung des Chrms im Elektrolyten nach Durchgang einer bestimmten Strommenge sind in Abb. 10 und Abb. 11 zusammengestellt. Die Gegenelektrode befand sich bei diesen Unter-

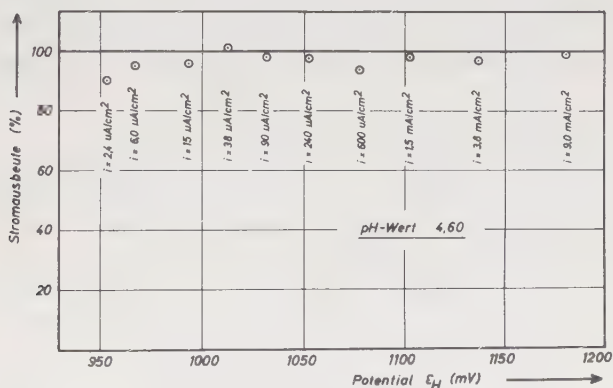


Abb. 10 Stromausbeuten der analytisch bestimmten Chromatmengen (pH-Wert 4,60).

suchungen in der Meßzelle. Die bestimmten Chrommengen (ca. 0,5 mg Cr/l) wurden in Stromausbeuten umgerechnet, die sich (soweit nicht anders angegeben) auf die Wertigkeitsstufen beziehen, in denen die Ionen im Elektrolyten gefunden wurden. Die Stromausbeuten wurden in den Abb. 10 und 11 als Funktion des Potentials

aufgetragen, bei dem die Bestimmung erfolgte. Die zugehörigen Stromdichten wurden ebenfalls in die Abbildungen eingetragen.

In der acetatgepufferten Lösung (pH-Wert 4,60; Abb. 10) war die Übereinstimmung zwischen der geflossenen Strommenge und der analytisch gefundenen Chromatmenge recht gut. Die aus den analytischen Werten unter der Annahme ausschließlicher Chromatbildung berechneten Stromausbeuten waren zum Teil etwas kleiner als 100%. Die Gesamtchrommengen wurden in dieser Lösung nicht bestimmt.

In der stark sauren Lösung (pH-Wert 0,5; Abb. 11) wurde auch die Gesamtchrommenge bestimmt. Die analytischen Werte blieben im gesamten Potentialbereich konstant und waren gleich den Mengen, die sich bei Annahme

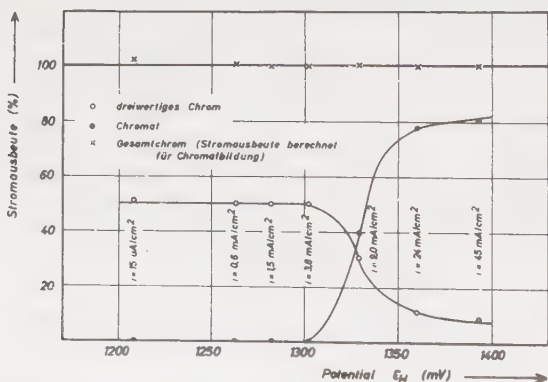


Abb. 11 Stromausbeuten der analytisch bestimmten Chromat-, Chrom-(3)- und Gesamtchrommengen (pH-Wert 0,5).

reiner Chromatbildung aus den geflossenen Strommengen ergaben. Das Metall lag jedoch im Elektrolyten, wenn

die Auflösung bei Elektrodenpotentialen unter 1300 mV erfolgte, ausschließlich dreiwertig vor. Chromationen waren in diesen Lösungen nicht nachweisbar. Bei höheren Potentialen wurde Chromat und dreiwertiges Chrom nebeneinander gefunden.

Die weitere Untersuchung dieses Verhaltens ergab, daß das Chrom anodisch ausschließlich als Chromat in Lösung ging, jedoch bis zu Korrosionsstromdichten unterhalb einiger mA/cm^2 an der Gegenelektrode quantitativ zum dreiwertigen Chrom reduziert wurde. In der Tabelle 7 sind analytische Bestimmungen der Korrosionsprodukte mit und ohne abgetrennte Gegenelektrode gegenübergestellt. Nach Abtrennung der Gegenelektrode

Stromdichte (mA/cm^2)	Gegenelektrode in der Meßzelle			Gegenelektrode abgetrennt		
	Chromat theoretisch (mg Chrom)	Chromat gefunden (mg Chrom)	Chrom-(3) gefunden (mg Chrom)	Chromat theoretisch (mg Chrom)	Chromat gefunden (mg Chrom)	Chrom-(3) gefunden (mg Chrom)
0,3	1,11	kein Chromat nachweisbar	1,34	4,52	4,54	kein Chrom-(3) nachweisbar
1,0	2,70		2,8	4,95	4,90	
3,0	14,1		14,1	14,9	14,9	

Tab. 7 Der Einfluß der Gegenelektrode in der Meßzelle auf die Ergebnisse der analytischen Bestimmung der Stromausbeute in saurer Lösung (pH-Wert 0,5).

waren nur Chromationen im Elektrolyten nachweisbar. Die Analysenwerte stimmten mit den Chromatmengen überein, die sich bei der aufgewandten Strommenge bilden mußten. Die Untersuchungen zeigten eindeutig, daß das Chrom im transpassiven Zustand ausschließlich als Chromat in Lösung ging.

5.2 Die Ergebnisse der Bestimmung der Diffusions- überspannung.

Aufgabe dieser Untersuchungen war es, festzustellen, von welchem Stromwert an eine Anreicherung der Wasserstoffionen an der Elektrodenoberfläche zu einer merkbaren Potentialerhöhung führte. In der Abbildung 12 ist dargestellt, wie sich eine Änderung der Pufferkonzentration bei gleichem pH-Wert (4,60) auf die Form

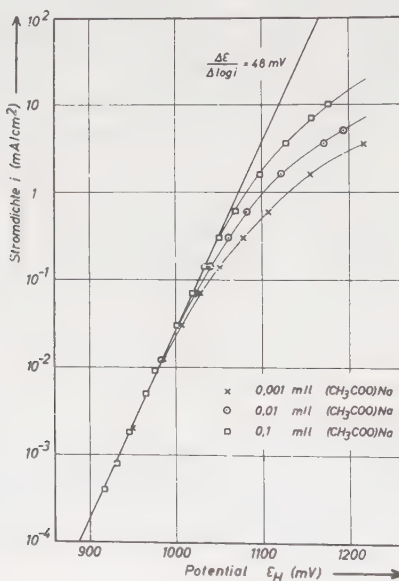


Abb. 12 Stationäre Strom-Spannungs-Kurven bei verschiedener Pufferkonzentration (pH-Wert 4,60).

der Strom-Spannungs-Kurve auswirkte. Bei kleinen Stromdichten hatten alle drei Kurven den gleichen linearen Verlauf. Mit Erhöhung der Pufferkonzentration verschob

sich jedoch der Punkt, an dem die Kurven vom geraden Verlauf abbogen, zu höheren Stromwerten. Einer Erhöhung der Pufferkonzentration um eine Zehnerpotenz entsprach etwa eine Stromerhöhung um eine Dekade. In den Lösungen mit einer Pufferkonzentration von 0,2 m/l bogen die Kurven oberhalb von $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ab.

Gleiche Ergebnisse wurden durch Veränderung der Rührgeschwindigkeit erhalten (Abb. 13a und b). Bei

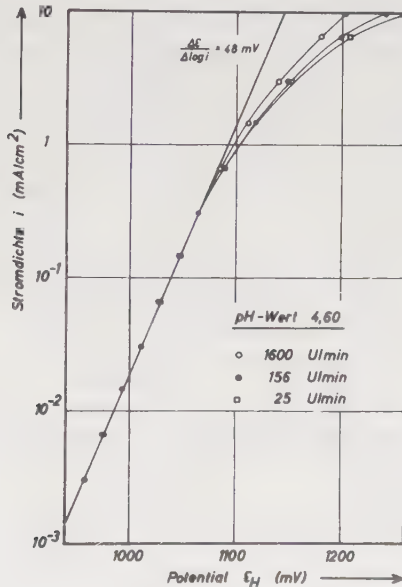


Abb. 13a Abhängigkeit der Strom-Spannungs-Kurven von der Rührgeschwindigkeit (pH-Wert 4,60).

200 - $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ begannen die Kurven vom linearen Verlauf abzuweichen. Die Abweichung war bei langsamen Rührgeschwindigkeiten am größten. Ähnliche Kurven wurden in dem Elektrolyten mit dem pH-Wert 5,2 gemessen.

Nach diesen Untersuchungen konnte bei einer Puffer-

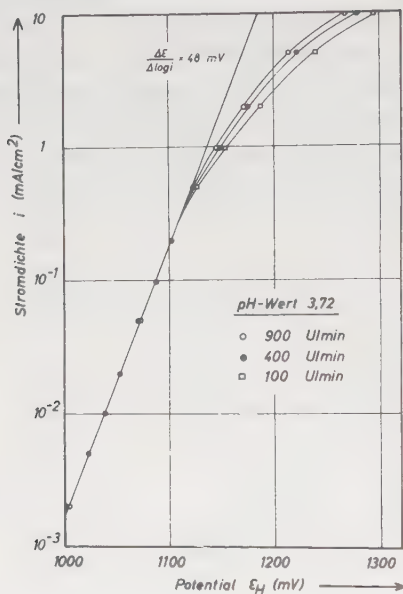


Abb. 13b Abhängigkeit der Strom-Spannungs-Kurven von der Rührgeschwindigkeit (pH-Wert 3,72).

konzentration von 0,2 m/l und einer Rührgeschwindigkeit von 1000 U/min bis zu Strömen von einigen 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ mit einer ungestörten linearen Abhängigkeit des Potentials vom Logarithmus der Stromdichte gerechnet werden. Die Ursache für das bei höheren Strömen beginnende Abbiegen von den Tafelgeraden war eindeutig die Anreicherung von Wasserstoffionen an der Elektrodenoberfläche und die dadurch bewirkte Diffusionsüberspannung.

5.3 Die Ergebnisse der Bestimmung der pH-Abhängigkeit der Tafelgeraden.

Tafelgeraden im Gebiet der Chromatbildung waren schon wiederholt von verschiedenen Autoren beobachtet worden. Auch bei diesen Messungen wurde in einem begrenzten Strombereich eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Elektrodenpotential und dem Logarithmus der Stromdichte gefunden. Wie die Untersuchungen über das Auftreten von Diffusionsüberspannung zeigten, mußte mit der merkbaren Anreicherung von Wasserstoffionen in sauren Elektrolyten erst oberhalb von ca. $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ gerechnet werden. In stärker sauren Elektrolyten lag diese Grenze noch höher. Bei sehr kleinen Strömen unterhalb von $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ waren die Meßpunkte schlecht reproduzierbar und es traten ebenfalls oft Abweichungen von den Tafelgeraden auf. In alkalischen Lösungen war infolge geringerer Pufferkonzentration die obere Grenze niedriger. Dafür war bei kleinen Strömen die Reproduzierbarkeit besser. Im allgemeinen wurde ein linearer Kurvenverlauf über zwei Zehnerpotenzen des Stromes beobachtet.

Die pH-Abhängigkeit und die Tafelneigungen waren in sauren und in alkalischen Lösungen verschieden. Abb. 14 zeigt die im pH-Bereich 1 - 5 gemessenen Stromspannungs-Kurven. Die Neigung der Tafelgeraden betrug:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \log i} \right)_{\text{pH}} = 0,048 \quad (\text{V}) \quad 22$$

In den stärker sauren Lösungen traten Abweichungen von den Geraden bei kleineren Strömen auf. Diese Abweichungen wurden schon von Heumann und Rösener (1a) beobachtet. Die pH-Abhängigkeit der Tafelgeraden wurde bei zwei konstanten Stromdichten bestimmt (Abb. 15). Der Mittelwert betrug:

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \text{pH}} \right)_i = -0,058 \quad (\text{V})$$

23

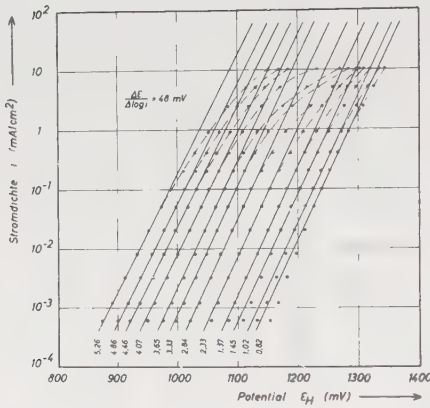


Abb. 14 Stationäre Strom-Spannungs-Kurven:
pH-Bereich 1-5.

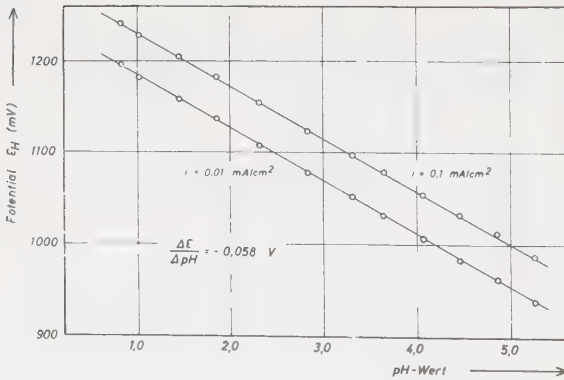


Abb. 15 Die pH-Abhängigkeit des Potentials bei
konstanter Stromdichte: pH-Bereich 1-5.

Die Strom-Spannungs-Kurven, die in alkalischen Lösungen gemessen wurden, zeigt Abb. 16. Die Neigung

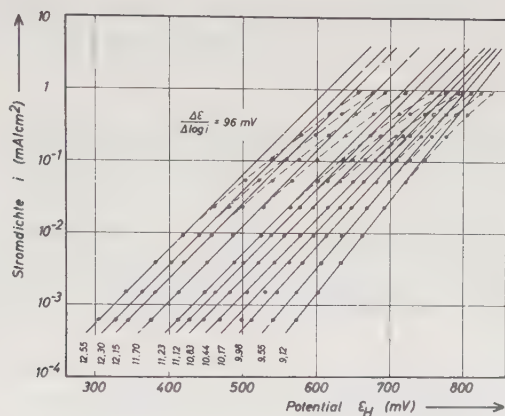


Abb. 16 Stationäre Strom-Spannungs-Kurven:
pH-Bereich 9-12,5.

der Tafelgeraden in diesem pH-Bereich hatte sich gegenüber dem Wert in den sauren Lösungen verdoppelt:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \log i} \right)_{\text{pH}} = 0,096 \quad (\text{V}) \quad 24$$

Die pH-Abhängigkeit betrug nach Abb. 17:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \text{pH}} \right)_i = -0,078 \quad (\text{V}) \quad 25$$

Zwischen den beiden pH-Bereichen der transpassiven Chromauflösung änderte sich die Neigung der Tafelgeraden von 0,048 auf 0,096 V und die pH-Abhängigkeit des Potentials bei konstantem Strom von 0,058 auf 0,078 V/pH. Auch in diesem Übergangsgebiet wurden Strom-Spannungs-Kurven gemessen (Abb. 18, pH-Bereich 5-8). Mit abnehmender Wasserstoffionenkonzentration ver-

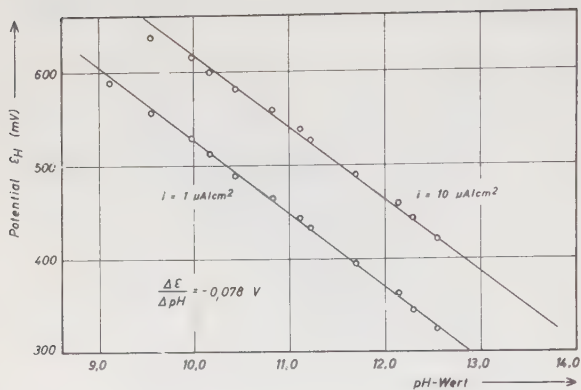


Abb. 17 Die pH-Abhängigkeit des Potentials bei konstanter Stromdichte: pH-Bereich 9-12,5.

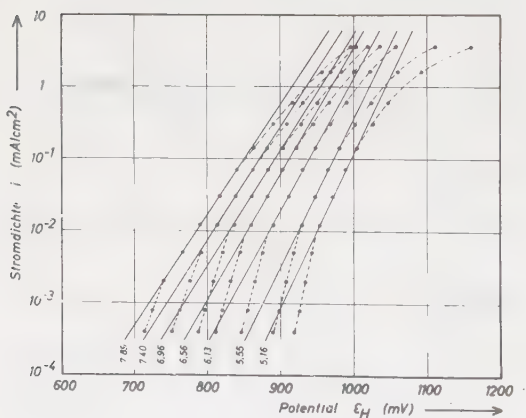


Abb. 18 Stationäre Strom-Spannungs-Kurven: pH-Bereich 5-8.

größerte sich der Anstieg der Tafelgeraden. Die Änderung der Neigung war jedoch erst beim pH-Wert 10 abgeschlossen. Die bei kleinen Strömen in Abb. 18 auftretenden Abweichungen wurden durch die Phosphationen in den Lösungen verursacht.

5.4 Der Einfluß der Phosphationen auf die Chromat- bildung.

Der in Abb. 18 beobachtete Einfluß der Phosphationen war von der Konzentration an Phosphat abhängig. Abb. 19 zeigt Kurven, die mit verschiedener Phosphatkonzen-

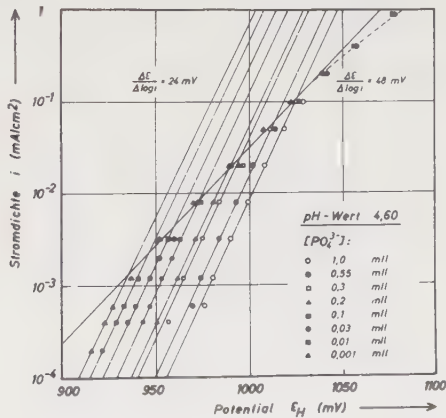


Abb. 19 Stationäre Strom-Spannungs-Kurven bei unterschiedlicher Phosphatkonzentration und konstantem pH-Wert (4,60) des Elektrolyten.

tration bei gleichem pH-Wert der Lösung (4,60) gemessen wurden. Die wesentliche Veränderung, die die

Ionen im Verlauf der Strom-Spannungs-Kurven bewirkten, war ein steilerer Anstieg der Kurven bei kleinen Strömen. Auch während dieses steileren Anstiegs bestand zwischen dem Logarithmus der Stromdichte und dem Potential eine lineare Abhängigkeit. Die Neigung der Tafelgeraden betrug:

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \log i} \right)_{\text{pH}} = 0,024 \quad (\text{V}) \quad 26$$

In Lösungen mit geringer Phosphatkonzentration gingen die Kurven bei höheren Strömen in die Geraden mit der Neigung 0,048 V über. In diesen Elektrolyten wurde in der logarithmischen Darstellung der Strom-Spannungs-Kurven ein deutlicher Knick beobachtet.

In Abb. 20 wurde das Potential bei konstanter

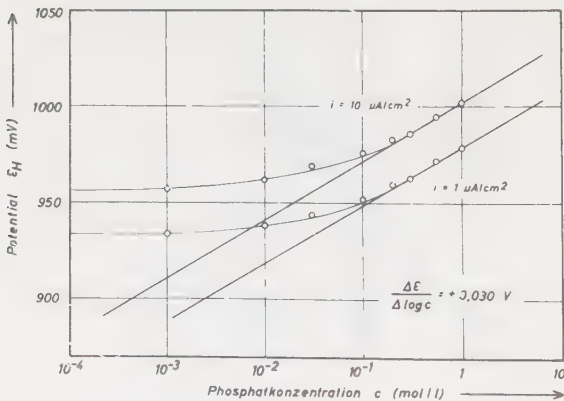


Abb. 20 Abhängigkeit des Potentials vom Logarithmus der Phosphatkonzentration bei zwei konstanten Stromdichten (pH-Wert 4,60).

Stromdichte als Funktion des Logarithmus der Phos-

phatkonzentration aufgetragen. Die Phosphationen beeinflussten erst in größerer Konzentration den Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve. Als Grenzwert der Konzentrationsabhängigkeit des Potentials für große Phosphatmengen ergab sich:

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \log c} \right)_i = 0,030 \quad (\text{V}) \quad 27$$

In einer zweiten Meßreihe war geprüft worden, ob sich durch den Zusatz von Phosphationen die pH-Abhängigkeit der Chromatbildung veränderte. Es wurden Strom-Spannungs-Kurven in Lösungen mit konstantem Phosphatgehalt (0,2 m/l) im pH-Bereich 1,5-5 gemessen. Wie aus Abb. 21 ersichtlich ist, hatten die Phosphationen keinen Einfluß auf die pH-Abhängigkeit der Chromauflösung. Für die Geraden mit der Neigung 0,048 V

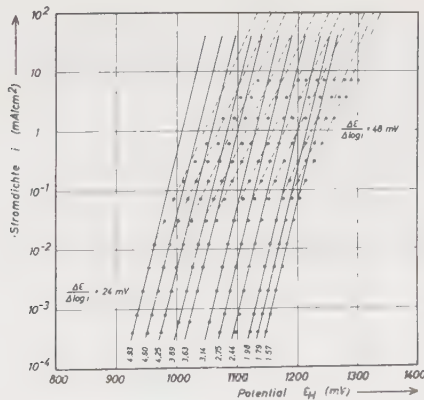


Abb. 21 Stationäre Strom-Spannungs-Kurven in Lösungen mit konstanter Phosphatkonzentration (0,2 m/l): pH-Bereich 1,5-5.

ergab sich:

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \text{pH}}\right)_i = - 0,059 \quad (\text{V}) \quad 28$$

Im steilen Anstiegsbereich der Strom-Spannungs-Kurven wich die pH-Abhängigkeit nur geringfügig von dem Wert 0,059 V/pH ab:

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \text{pH}}\right)_i = - 0,065 \quad (\text{V}) \quad 29$$

Oberhalb von pH 6 verringerte sich die Wirkung der Phosphationen. In alkalischen Lösungen konnte ein Einfluß auf die Chromatbildung nicht mehr festgestellt werden.

5.5 Die Unabhängigkeit des transpassiven Verhaltens des Chroms von den übrigen untersuchten Ionen.

Nur die Phosphat- und die Wasserstoffionen hatten einen Einfluß auf die transpassive Chromauflösung. Von allen übrigen untersuchten Ionen war die Chromatbildung unabhängig.

Bei der Prüfung des Einflusses der Chrom-(3)- und der Chromationen durch Zugabe dieser Ionen zum Elektrolyten bei einem potentiostatisch eingestellten Sollpotential, hätten noch Veränderungen des Stromes um weniger als 2% festgestellt werden können. Die Ausführung der Versuche, die bei verschiedenen Sollpotentialen erfolgte, ergab indessen, daß auch nach längeren Zeiten keine Abweichungen vom ursprünglichen Stromwert auftraten. Von beiden Ionen mußte die Auflösung unabhängig sein.

Auch die Prüfung der Sulfat-, Perchlorat-, Chlorid-, Acetat- und Borationen ergab in sauren und in alka-

lischen Lösungen, daß das transpassive Verhalten der Elektrode von diesen Ionen nicht beeinflusst wurde. Größere Abweichungen beim Vergleich der Strom-Spannungskurven, die über den Bereich der zufälligen Streuung um ± 2 mV ($\pm 4\%$ des Stromes) hinausgingen wurden nicht beobachtet. Daher war die Verwendung dieser Ionen zur Pufferung und als Fremdelektrolytzusatz möglich.

5.6 Die Bestimmung der Doppelschichtkapazität der Elektrode.

Abb. 22 zeigt den typischen Potential-Zeit-Verlauf, wie er beim Übergang vom passiven in den transpassiven Zustand der Elektrode beobachtet wird. Charakteristisch

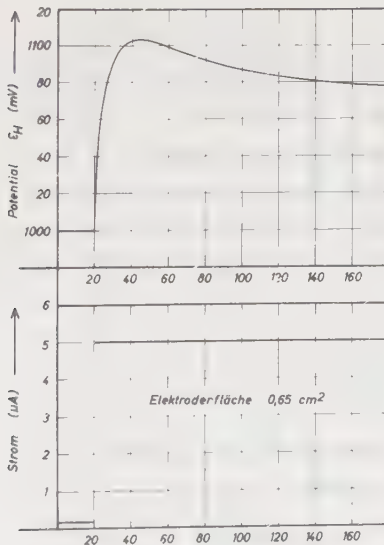


Abb. 22 Potential-Zeit-Verlauf beim Übergang vom passiven in den transpassiven Zustand des Chroms (eingeschaltete anodische Stromdichte $7,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

war das Maximum in diesen Kurven. Strommengen, die Aufschluß über eine eventuelle Erhöhung des Oxydationsgrades der Passivschicht beim Übergang zum transpassiven Zustand geben konnten, ließen sich aus den Kurven nicht entnehmen. Dagegen konnte aus der Anfangsneigung die Kapazität der Elektrode beim Ausgangspotential bestimmt werden, solange der galvanostatische Strom wesentlich größer als der stationäre Strom in der potentiostatischen Schaltung war. Die Ausgangsspannung wurde in einem größeren Bereich verändert. In Abb. 23 ist für den Potentialbereich 600–1000 mV

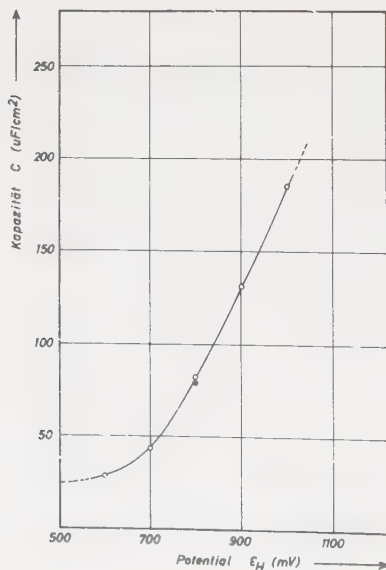


Abb. 23 Elektrodenkapazität als Funktion des Potentials (pH-Wert 2,2).

die Änderung der Elektrodenkapazität mit dem Potential dargestellt. Die Kapazität stieg mit Zunahme des Potentials an. Von der eingeschalteten galvanostatischen Stromdichte, die bei jedem Ausgangspotential zwischen 1 und $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in sechs Schritten verändert wurde, war die Kapazität unabhängig.

Bei Potentialen über 1000 mV im transpassiven Bereich konnte die Kapazität nicht mehr mit der vorhandenen Meßanordnung bestimmt werden. Der potentiostatische Strom wurde bei diesem Potential mit dem galvanostatischen Strom vergleichbar, dessen Erhöhung über $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durch die begrenzte Registriergeschwindigkeit des Schreibers nicht möglich war.

5.7 Das Ergebnis der Auswertung der Potential-Zeit-Kurven beim Einschalten eines kathodischen Stromes.

Abb. 24 zeigt den Potential-Zeit-Verlauf, wie er beim Übergang vom transpassiven in den passiven Zustand beobachtet wurde. Zur Aufnahme der Kurven wurde beim Umschalten vom potentiostatischen auf den galvanostatischen Stromkreis ein kathodischer Strom von $1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ eingeschaltet. Die Kurven wurden so gedeutet, daß die Schicht, die im transpassiven Zustand die Elektrode bedeckte, während des verzögerten Potentialabfalls zur Passivschicht reduziert wurde. Die Reduktion begann in allen Fällen bei ca. 900 mV und war bei etwa 600 mV abgeschlossen. In diesem Potentialbereich konnte noch keine Reduktion der eigentlichen Passivschicht einsetzen.

Wurde der Potentiostat abgeschaltet, ohne gleich-

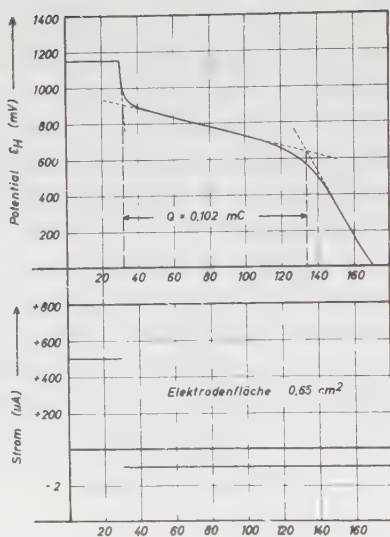


Abb. 24 Ladekurve beim Übergang vom transpassiven in den passiven Zustand (kathodische Stromdichte $1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

zeitig einen galvanostatischen kathodischen Strom einzuschalten, so wurde die gleiche Potential-Zeit-Kurve beobachtet, wie bei der Reduktion der Transpassivschicht durch einen kathodischen Strom. Der Übergang vom transpassiven in den passiven Zustand erfolgte auch stromlos. Aus den beiden Kurven ergab sich jedoch, daß der stromlose Übergang zehnmal länger dauerte, als die Reduktion der Transpassivschicht durch einen kathodischen Strom von $1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Strommengen, die man aus den Ladekurven der kathodischen Reduktion nach Abb. 24 ermittelte, wurden demnach 10% kleiner

gefunden. Dieser Minderbefund wurde durch stromlose Vergleichsmessungen korrigiert.

In Abb. 25a und b sind die bei verschiedenen Ausgangspotentialen in saurer und in alkalischer Lösung ermittelten und in der angegebenen Weise korrigierten Strommengen als Funktion des Potentials dargestellt.

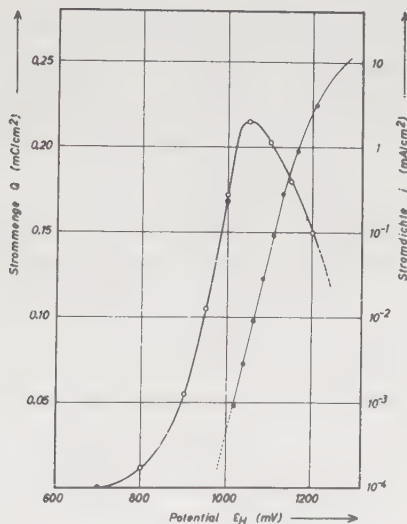


Abb. 25a Aus dem Verlauf von Ladekurven beim Übergang vom transpassiven in den passiven Elektrodenzustand bestimmte Strommengen in Abhängigkeit vom Potential: in saurer Lösung (pH-Wert 2,2).

Gleichzeitig ist aus den Abbildungen zu erkennen, bei welchen Potentialen die stationären Strom-Spannungs-Kurven anstiegen. Die transpassive Auflösung des Chroms begann bei Potentialen, bei denen auch der Oxydations-

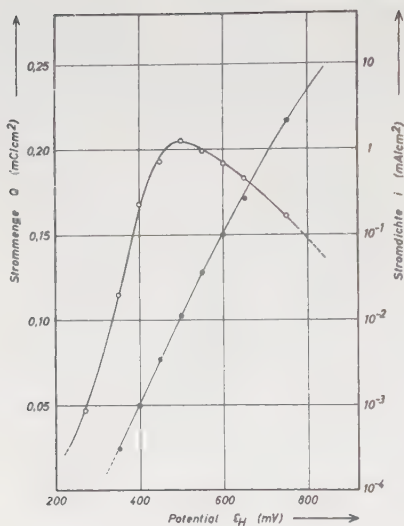


Abb. 25b Aus dem Verlauf von Ladekurven beim Übergang vom transpassiven in den passiven Elektrodenzustand bestimmte Strommengen in Abhängigkeit vom Potential: in alkalischer Lösung (pH-Wert 11,8).

grad der Deckschicht anstieg. Bei höheren Potentialen nahm die gefundene Strommenge wieder ab. In sauren Lösungen erfolgte diese Abnahme schneller als in alkalischen.

6. Diskussion der Meßergebnisse.

Die Untersuchungen, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, brachten folgende Ergebnisse:

- 1) Oberhalb eines Potentials ϵ_T begann die Strom-Spannungs-Kurve des passiven Chroms anzusteigen. Das Metall ging quantitativ als Chromat in Lösung.
- 2) Die Darstellung des Logarithmus der Stromdichte in Abhängigkeit vom Potential ergab im untersuchten Bereich Tafelgeraden. Abweichungen von den Geraden oberhalb 10^{-4} A/cm² konnten eindeutig auf die Anreicherung von Wasserstoffionen an der Elektrodenoberfläche zurückgeführt werden.
- 3) Die pH-Abhängigkeit und der Anstieg der Tafelgeraden waren in sauren und in alkalischen Elektrolyten verschieden. In sauren Lösungen wurde gefunden:

für die pH-Abhängigkeit -0,059 V,

für den Anstieg 0,048 V.

In alkalischen Lösungen betrugen die Werte:

für die pH-Abhängigkeit -0,078 V,

für den Anstieg 0,096 V.

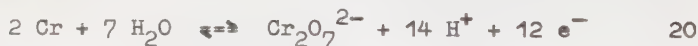
- 4) Phosphationen in größerer Konzentration verzögerten in sauren Lösungen den Beginn der Chromatbildung. Die Strom-Spannungs-Kurven verliefen bei kleineren Stromdichten steiler als in phosphatfreien Lösungen. Für den Logarithmus der Stromdichte wurde auch in diesem Bereich der Strom-Spannungs-Kurve eine lineare Abhängigkeit vom Potential gefunden. In Lösungen, die über 0,1 m/l Phosphat-

ionen enthielten betrug die Werte für diese Tafelgeraden:

für die Abhängigkeit des Potentials vom Logarithmus der Konzentration 0,030 V,
für den Anstieg 0,024 V.

- 5) Andere Ionen, insbesondere Chrom-(3)-Ionen und Chromationen hatten keinen Einfluß auf die Chromatbildung.
- 6) Im transpassiven Zustand befand sich auf der Elektrode eine Deckschicht höheren Oxydationsgrades als im passiven Zustand. Die Reduktion dieser Transpassivschicht zur Passivschicht erforderte eine Strommenge von 0,21 mC/cm². Mit steigendem Potential verringerte sich diese Strommenge und zwar in sauren Lösungen stärker als in alkalischen.

Auf Grund der Ergebnisse der analytischen Bestimmung der Stromausbeute ist der Elektrodenbruttovorgang bei der transpassiven Auflösung des Chroms die quantitative Bildung von Chromat. In sauren Lösungen wird dieser Bruttoprozeß nach Gleichung 20 ablaufen:



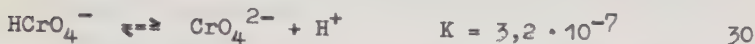
Für das Normalpotential dieser Reaktion ergibt sich aus den thermodynamischen Daten von W. Latimer (8) $E = + 0,28 \text{ V}$. In alkalischen Lösungen muß die Auflösung des Chrommetalls nach Gleichung 21 erfolgen:



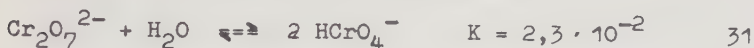
Das Normalpotential dieser Reaktion beträgt nach Latimer (8) $E = + 0,37 \text{ V}$.

Diese Gleichungen ergeben sich aus dem chemischen Verhalten der gelösten Chromsäureanionen. Alkalische Lösungen enthalten vorwiegend monomere zweiwertige

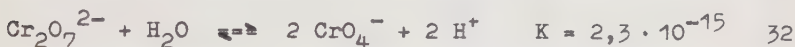
CrO_4^{2-} -Ionen. Mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration wird die zweite Dissoziationsstufe der Chromsäure zurückgedrängt:



Die nach Gleichung 30 gebildeten HCrO_4^- -Ionen dimerisieren sich vorwiegend zu Dichromat:



Danach besteht zwischen den Dichromat- und den Chromationen das bekannte Gleichgewicht:



In saurer Lösung tritt als Endprodukt der transpassiven Chromauflösung vorwiegend Dichromat und in alkalischer Lösung vorwiegend Chromat auf, wie es in den Gleichungen 20 und 21 formuliert wurde. Nach diesen Gleichungen müßte die Auflösung des Chroms zu Chromat von den Chromat- bzw. Dichromationen in der Lösung abhängen. Eine solche Abhängigkeit wurde auch bei sehr kleiner Strömen nicht beobachtet. Die Chromatbildung kann also nicht reversibel nach Gleichung 20 oder 21 ablaufen, sondern muß irreversibel erfolgen. Auch die sehr hohen Überspannungen deuten auf einen irreversiblen Vorgang. Dieser experimentelle Befund steht im Einklang mit der bekannten Tatsache, daß Chromsäure nicht direkt zu Chrom reduziert werden kann, sondern daß diese Reaktion über oxydische Zwischenprodukte abläuft, die sich als Deckschichten auf den verwendeten Elektroden bilden.

Auch die Chromatbildung erfolgt nach den Ergebnissen dieser Arbeit über eine oxydische Deckschicht. Aus den durchgeführten Messungen können Rückschlüsse auf den Oxydationsgrad der transpassiven Deckschicht

gezogen werden. Er unterscheidet sich vom Oxydationsgrad der passiven Schicht um $0,21 \text{ mC/cm}^2$.

Nach den Untersuchungen von Heumann und Diekötter (1e) besteht die Passivschicht des Chroms aus einem monoatomaren Sauerstoffilm. Zur Passivierung benötigen die Autoren eine Strommenge von $1,3 \text{ mC/cm}^2$. Bei der Abschätzung der Strommenge, die zur Bildung einer monoatomaren Oxydschicht benötigt wird, ist die wahrscheinlichste Annahme für die Anzahl der Chromatome N in der Flächeneinheit der polykristallinen Chromelektrode ($\rho = 6,9 \text{ g/cm}^3$):

$$N = \left(\frac{\rho}{M} N_L \right)^{\frac{2}{3}} = 1,8 \cdot 10^{15}$$

Die Strommenge zur Oxydation dieser Molekeln zum dreiwertigen Zustand beträgt unter der Annahme eines Rauheitsfaktors von 2,5 $2,1 \text{ mC}$. Da die Dichten der Chromoxyde alle wesentlich kleiner sind, als die Dichte des Chroms, besteht die Möglichkeit, daß das Chromgitter durch die Sauerstoffbedeckung aufgeweitet wird. Experimentell müßte man eine kleinere Strommenge als $2,1 \text{ mC/cm}^2$ erwarten. Infolge der Übereinstimmung dieser Abschätzung mit dem experimentellen Ergebnis von Heumann und Diekötter scheint die Annahme, daß auf Chrom eine monoatomare vorwiegend dreiwertige Passivschicht existiert berechtigt zu sein. Die Strommenge, um die sich nach den Messungen in dieser Arbeit der Oxydationsgrad des Chroms in der Transpassivschicht von der Wertigkeit in der Passivschicht unterscheidet, beträgt jedoch nur ein Zehntel des abgeschätzten Wertes. Sichere Aussagen über den Oxydationszustand des Chroms in der Transpassivschicht lassen sich demnach nicht machen.

Eine Möglichkeit, sich die Chromauflösung modellmäßig vorzustellen, wäre die teilweise Bildung eines

Bedeckungsgrades der einem vierwertigen Chromoxyd CrO_2 entspricht. Die Bildung dieses Oxyds aus der Passivschicht könnte nach Gleichung 33 erfolgen, ohne daß eine Veränderung der Struktur der Passivschicht nötig wäre:



Der Übergang vom passiven in den transpassiven Zustand bestände nach diesem Modell in der Ablösung von Protonen aus dem Passivoxyd. Das Herauslösen von Chromat aus dieser Schicht und die Nachlieferung von O^{2-} -Ionen aus dem Elektrolyten müßten im Gleichgewicht zu einem bestimmten Bedeckungsgrad $\theta < 1$ führen, der mit steigender Auflösungsgeschwindigkeit der Schicht abnehmen müßte. Dieses Modell würde die Abnahme der gefundenen Strommenge mit steigendem Potential in den Abbildungen 25a und b erklären.

Die für die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit des Chroms vom Potential und vom pH-Wert gefundenen Werte lassen sich jedoch bisher theoretisch nicht deuten. Um für Oxydelektroden einen einheitlichen Zustand der Phasengrenze Oxyd/Elektrolyt festzulegen, bezieht man nach K.J.Vetter (7) das Elektrodenpotential auf das Potential der Wasserstoffelektrode in der gleichen Lösung, in der sich die Oxydelektrode befindet. Dadurch wird die Abhängigkeit der Potentialdifferenz an der elektrolytseitigen Phasengrenze des Oxyds vom pH-Wert der Lösung (-59 mV/pH) eliminiert. Man erhält auf diese Weise eine Vergleichsmöglichkeit bei der Untersuchung elektrochemischer Durchtrittsprozesse an Oxydelektroden.

Da bei der Auflösung des Chroms als Chromat sich auf der Elektrode eine Oxydschicht befindet, müssen auch die Potentiale der Chromelektrode im transpassi-

ven Zustand auf eine Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung bezogen werden. Die Umrechnung ergibt für saure Elektrolyten eine Unabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit vom pH-Wert, obwohl sich die Potentialdifferenz an der Phasengrenze mit dem pH-Wert ändert. Dieses Ergebnis bedeutet, daß die Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion in saurer Lösung sowohl von dem direkten Einfluß der Wasserstoffionen an der Elektrodenoberfläche als auch von der Potentialdifferenz an der Phasengrenze Oxyd/Elektrolyt unabhängig sein muß. Nach diesen Überlegungen sollte die in der Durchtrittsreaktion auftretende Substanz eine neutrale Molekel sein.

In alkalischen Lösungen führt die Bezugnahme des Elektrodenpotentials auf die Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung nicht zur Unabhängigkeit vom pH-Wert. Nach Abzug von -59 mV von dem experimentell für die pH-Abhängigkeit des Potentials bestimmten Wert (-78 mV/pH) bleibt für den Einfluß der Wasserstoffionen auf das Potential noch ein Betrag von -19 mV/pH übrig. Bei Änderung des pH-Wertes um eine Einheit erhöht sich der Logarithmus der Stromdichte bei konstantem Potential um 0,25. Die Auflösungsgeschwindigkeit nimmt um einen Faktor 1,8 zu. Diese Abhängigkeit, die sich aus der direkten Wirkung der Wasserstoffionen auf die Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion und aus ihrem Einfluß auf die Potentialdifferenz an der Phasengrenze Oxyd/Elektrolyt zusammensetzt, ergibt als wahrscheinlichen Durchtrittsvorgang die Auflösung eines negativ geladenen Ions.

Eine genaue Aussage über die durchtretende Substanz läßt sich weder in saurer noch in alkalischer Lösung machen. Es besteht die Möglichkeit, daß in saurer Lösung CrO_3 -Moleküle und in alkalischen Elektrolyten HCrO_4^- -Ionen in Lösung gehen, deren Bildung auf der

Transpassivschicht denkbar wäre. Ein detaillierter Mechanismus für die Auflösung des Chroms als Chromat bliebe jedoch noch immer an so viele Voraussetzungen gebunden, daß seine Aufstellung nicht versucht wurde.

7. Literaturverzeichnis

- (1) a) Th.Heumann, W.Rösener
Z. Elektrochem. 59, 722 (1955)
- b) Th.Heumann, F.W.Diekötter
Z. Elektrochem. 62, 745 (1958)
- c) Th.Heumann, F.W.Diekötter
Z. Elektrochem. 64, 1113 (1960)
- d) Th.Heumann, H.S.Panesar
J. electrochem. Soc. 110, 628 (1963)
- e) Th.Heumann, F.W.Diekötter
Z. Elektrochem. 67, 671 (1963)
- (2) E.Liebreich, W.Wiederholt
Z. Elektrochem. 30, 263 (1924)
- (3) G.Grube, R.Heidinger, L.Schlecht
Z. Elektrochem. 32, 70 (1926)
- (4) a) E.Müller, O.Essin
Z. Elektrochem. 36, 963 (1930)
- b) E.Müller, K.Schwabe
Z. Elektrochem. 37, 185 (1931)
- c) E.Müller, V.Cupr
Z. Elektrochem. 43, 42 (1937)
- (5) F.Flade
Z. physik. Chem. 76, 513 (1911)
- (6) U.F.Franck
Z. Naturforschung 4a, 378 (1949)
- (7) K.J.Vetter
Z. Elektrochem. 66, 577 (1962)

- (8) W.M.Latimer
Oxidation Potentials, 2. Aufl. 1956, S. 246
- (9) H.Weidinger, E.Lange
Z. Elektrochem. 64, 468 (1960)
- (10) Y.M.Kolotyrkin
Z. Elektrochem. 62, 664 (1958)
- (11) H.J.Rocha, G.Lennartz
Arch. Eisenhüttenw. 26, 117 (1955)
- (12) R.H.Roberts, W.J.Shutt
Trans. Faraday Soc. 34, 1455 (1938)
- (13) H.H.Uhlig, J.Wulff
Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. 135, 494 (1939)
- (14) E.M.Mahla, N.A.Nielsen
Trans. Electrochem. Soc. 92, 1 (1948)
- (15) H.T.Greenaway
J. Inst. Metals 83, 121 (1954-55)
- (16) F.Henderson, S.T.Quass, H.L.Wain
J. Inst. Metals 83, 126 (1954-55)
- (17) E.B.Sandell
Colorimetric Determination of Traces of Metals
2. Ed., New York 1950, S. 205
- (18) H.H.Willard, Ph.Young
Trans. Electrochem. Soc. 67, 347 (1935)
- (19) W.Oelschläger
Fr. Z. Anal. Chem. 145, 81 (1955)

Lebenslauf

Am 7. November 1937 wurde ich in Cottbus als Sohn des kaufmännischen Angestellten Erich Plieth und seiner Ehefrau Elsa, geborene Heise, geboren. Von 1944 bis 1951 besuchte ich die Grundschule in Großräschen-Süd in der Niederlausitz und anschließend die Oberschule in Senftenberg. 1955 bestand ich die Reifeprüfung.

Zur Anerkennung der in der sowjetischen Besatzungszone abgelegten Reifeprüfung nahm ich von 1955 bis 1956 an einem Ergänzungskursus in West-Berlin teil. Nach erfolgreich abgelegter Anerkennungsprüfung begann ich im November 1956 ein Chemiestudium an der Freien Universität in Berlin. 1958 bestand ich die Vorprüfung zum Diplomexamen und 1961 die Hauptdiplomprüfung. Meine Diplomarbeit habe ich im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem unter der Anleitung meines Lehrers Professor Dr. K. Vetter über die elektrochemische Kinetik des Systems Salpetersäure/Salpetrige Säure angefertigt. Im September 1961 begann ich in diesem Institut mit den Arbeiten an der vorliegenden Dissertation.

Seit dem Sommer 1962 bin ich als Assistent von Herrn Professor Dr. K. Vetter am Lehrstuhl für Physiologische Chemie an der Freien Universität Berlin tätig.

